

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

GIZELLE INÁCIO ALMERINDO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE BODIESEL
ETÍLICO**

Florianópolis

2010

GIZELLE INÁCIO ALMERINDO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL
ETÍLICO**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz
Fernando Dias Probst

Florianópolis

2010

GIZELLE INÁCIO ALMERINDO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL
ETÍLICO**

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de “**DOUTORA EM QUÍMICA**”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

Florianópolis, 26 de março de 2010

Prof. Dr. Almir Spinelli
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Moacir G. Pizzolatti
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Gustavo A. Micke
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Dra. Simoni P. Meneghetti
Universidade Federal de Alagoas

Prof. Dr. Jean-Marc Clacens
Université de Poitiers

Profa. Dra. Vera Frescura
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho aos meus maravilhosos pais.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por seu sublime amor.

À minha família, por todo o amor e incentivo irrestritos em mais essa etapa da minha vida.

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst, pelos ensinamentos.

Ao meu namorado Marcelo, pois anjos existem.

À Dra. Rusiene, Dra. Simoni Meneghetti, Dr. Mário Meneghetti e Dr. Jean Marc pelas preciosas contribuições na condução deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Catálise Heterogênea, pela parceria.

À todos os professores que contribuíram para a minha formação.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela bolsa de mestrado concedida.

Ao Departamento de Química e à Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pela acolhida e oportunidade de realização deste trabalho.

Chemistry for a better world.

(AIQ/UNESCO/IUPAC, 2010)

RESUMO

Estudou-se, neste trabalho, a influência de diferentes métodos de preparação nas propriedades físico-químicas de óxidos de magnésio. Esses materiais catalíticos foram testados na reação de transesterificação etílica do óleo de soja para obtenção de uma mistura de ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel). As condições reacionais empregadas foram de 3h de reação na temperatura de 150 °C, proporção molar etanol: óleo: catalisador de 600:100:5 e pressão autógena. Os materiais catalíticos foram ativos, formando biodiesel com porcentagens entre 30 e 92%. Em uma segunda etapa um simples método para preparar catalisadores do tipo óxido de magnésio foi proposto e desenvolveu-se usando a complexação metal-quitosana comparado a um óxido comercial. Os catalisadores apresentaram maiores áreas superficiais quando comparados ao óxido comercial e foram ativos, formando biodiesel entre 8% e 75%. A terceira parte discorre sobre os óxidos de magnésio dopados com lítio e níquel. A presença de lítio na estrutura de óxido de magnésio proporcionou um decréscimo nas áreas superficiais quando comparado ao óxido de magnésio puro, mas proporcionou um aumento de 13% em biodiesel. O níquel como dopante foi inativo cataliticamente apesar de proporcionar um acréscimo na área superficial quando comparado ao óxido de magnésio puro. Por fim, a desativação dos catalisadores devido ao contato com dióxido de carbono e água presentes no ar ambiente também foi verificada e proporcionou uma significativa diminuição na conversão em biodiesel.

Palavras-Chave: biodiesel, óxido de magnésio, transesterificação.

ABSTRACT

This study approached the influence of different preparation methods on the physical and chemical properties of magnesium oxides. These catalytic materials were tested in the ethylic transesterification reaction of soybean oil to create a mix of fatty acids ethyl ester of (biodiesel). The reaction conditions used were 3 hours reaction in the temperature of 150 °C, ethanol molar proportion: oil: catalyst of 600:100:5 and autogenous pressure. The catalyst materials were active, composing fatty acids ethyl ester with percentages between 30% and 92%. In the second level, a simple method to prepare catalyst of the magnesium oxide type was proposed and developed by using the metal-chitosan complexation compared to the commercial oxide. The catalyst showed larger superficial areas when compared to the commercial oxide and were active, composing acids ethyl ester between 8% and 75%. The third part connects with the magnesium oxides that were doped with lithium and nickel. The presence of lithium in the magnesium oxide structure provided a decrease in the superficial areas when compared with pure magnesium oxide, but caused an increase of 13% in fatty acids ethyl esters. Nickel as a dopant was catalytically inactive even being able to provide an increase in the superficial areas when compared with the pure magnesium oxide. In conclusion, the catalysts deactivation due to the contact with the carbon dioxide and water in the air was also verified and provided a relative decrease in the conversion fatty acids ethyl esters.

Keywords: biodiesel, magnesium oxide, transesterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do perfil cinético da transesterificação de um triglicerídeo.

Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos materiais catalíticos.

Figura 3. Curvas de distribuição de diâmetros de poros obtidas mediante isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos materiais catalíticos.

Figura 4. Quantidade de CO_2 total dessorvida mediante análise de TPD- CO_2 .

Figura 5. Difrátogramas de raios-x dos materiais catalíticos.

Figura 6. Difrátograma de raios-x *in situ* do catalisador MgO-3. Difrátogramas: B - 31°C; D - 100°C; F - 151°C; H - 200°C; J - 300°C; L - 350°C; N - 400°C; P - 450°C; R - 500°C; T - 600 °C; V - 21°C (porta amostra).

Figura 7. Difrátograma de raios-x do catalisador MgO-3 condicionado em porta amostra que não emite durante a análise.

Figura 8. Micrografias de MEV para os diferentes catalisadores preparados, sendo: (a)MgO-1 método dos precursores poliméricos calcinado em 700 °C; (b)MgO-2 precursores poliméricos calcinado em 550 °C; (c)MgO-3 complexação metal-quitosana calcinado em 700 °C; (d)MgO-4 complexação metal-quitosana calcinado em 550 °C; (e)MgO-5 hidratação de óxido comercial calcinado em 700 °C; (f)MgO-6 hidratação de óxido comercial calcinado em 550 °C; (g)MgO-7 precipitação de hidróxidos calcinado em 700 °C; (h) MgO-8 precipitação de hidróxidos calcinado em 550 °C.

Figura 9. Análises químicas dos materiais catalíticos.

Figura 10. Rendimentos em ésteres etílicos (%FAEEs) na reação de transesterificação etílica do óleo de soja na presença dos catalisadores de óxido de magnésio obtidos pelos diferentes métodos de preparado.

Figura 11. Correlação entre a conversão em FAEEs e a quantidade CO_2 dessorvido total entre 100 °C e 800 °C.

Figura 12. Correlação entre a conversão em FAEEs e a quantidade CO_2 dessorvido acima de 400 °C.

Figura 13. Correlação entre a conversão em FAEEs e a quantidade CO_2 dessorvido entre 160 °C e 400 °C.

Figura 14. Atividade *versus* temperatura de calcinação dos materiais catalíticos.

Figura 15. Correlação entre a %FAEEs e área superficial dos catalisadores.

Figura 16. Correlação entre a %FAEEs e diâmetro médio de poros dos catalisadores.

Figura 17. Espectro infravermelho da quitosana pura e do compósito Mg-quitosana antes da etapa de calcinação.

Figura 18. Análises termogravimétricas (TGA) das amostras antes da etapa de calcinação.

Figura 19. Análises termogravimétricas (TGA) dos materiais catalíticos obtidos pelo método de complexação metal-quitosana (MgO-4, MgO-9 e MgO-10), e um óxido comercial.

Figura 20. Análises de TGA-MS: $m/z = 44$ (CO_2) do MgO(C), MgO-4, MgO-9 e MgO-10.

Figura 21. Análises de TGA-MS: $m/z = 18$ (H_2O) do MgO(C), MgO-4, MgO-9 e MgO-10.

Figura 22. Micrografias de MEV das amostras obtidas pelo método de complexação metal-quitosana.

Figura 23. Análises químicas dos materiais catalíticos.

Figura 24. Análises termogravimétricas (TGA) das amostras não dopadas e dopadas com lítio antes da etapa de calcinação.

Figura 25. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos materiais catalíticos.

Figura 26. Curvas de distribuição de diâmetros de poros obtidas mediante isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores tratados em diferentes temperaturas. Método BJH utilizando-se o ramo de dessorção.

Figura 27. Difratogramas de Raio-x dos óxidos de magnésio puros e dopados com lítio.

Figura 28. Quantidade de CO_2 total dessorvida mediante análise de TPD- CO_2 .

Figura 29. Correlação entre a % FAEEs e a quantidade CO_2 dessorvido total entre 100 °C e 800 °C.

Figura 30. Correlação entre a conversão em FAEEs e a quantidade CO_2 dessorvido acima de 400 °C.

Figura 31. Correlação entre a conversão em FAEEs e a quantidade CO_2 dessorvido entre 160 °C e 400 °C.

Figura 32. Difratograma de raios-X do catalisador MgO-13 preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.

Figura 33. TPD-CO₂ do material catalítico puro e dopado com níquel.

Figura 34. Micrografias de MEV dos materiais catalíticos: MgO-2 precursores poliméricos calcinado em 550 °C; MgO-4 complexação metal-quitosana calcinado em 550 °C; MgO-6 hidratação de óxido comercial calcinado em 550 °C e MgO-7 precipitação de hidróxidos calcinado em 700 °C.

Figura 35. Análise de TGA-MS para o catalisador preparado mediante o método de complexação metal-quitosana (MgO-4): (a) $m/z = 18$ (H₂O) análise TGA-MS. i) catalisador recém calcinado, ii) catalisador submetido a CO₂ durante 15h a 30 °C, iii) catalisador submetido a CO₂ e H₂O durante 3h a 30 °C, iv) catalisador por 2 meses armazenado; e (b) $m/z = 44$ (CO₂) análise TGA-MS. i) catalisador recém calcinado, ii) catalisador submetido a CO₂ durante 15h a 30 °C, iii) catalisador submetido a CO₂ e H₂O durante 3h a 30 °C, iv) catalisador por 2 meses armazenado.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distribuição de alguns ácidos graxos em óleo de soja.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas do “FAME” e do óleo diesel.

Tabela 3: Nomenclatura dos catalisadores, método de preparo e temperatura de calcinação.

Tabela 4: Nomenclatura dos catalisadores, razão molar magnésio:quitosana e temperatura de calcinação.

Tabela 5: Nomenclatura dos catalisadores, método de preparo e temperatura de calcinação.

Tabela 6: Propriedades físico-químicas do óleo de soja.

Tabela 7: Caracterização dos materiais catalíticos através da adsorção física de N₂.

Tabela 8: Valores de área superficial e tamanho do cristalito dos materiais catalíticos.

Tabela 9: Caracterização dos materiais catalíticos através da adsorção física de N₂.

Tabela 10: Rendimentos em ésteres etílicos (%FAEEs) na reação de transesterificação etílica do óleo de soja na presença dos catalisadores de óxido de magnésio obtidos pelo método de complexação metal-quitosana e óxido de magnésio comercial.

Tabela 11: Caracterização dos materiais catalíticos através da adsorção física de N₂ e tamanho de cristalito.

Tabela 12: Rendimentos em ésteres etílicos (%FAEEs) na reação de transesterificação etílica do óleo de soja na presença dos catalisadores de óxido de magnésio obtidos pelo pelo método de complexação metal-quitosana.

Tabela 13: Caracterização dos materiais catalíticos através da adsorção física de N₂.

Tabela 14: Rendimentos em ésteres etílicos (%FAEEs) na reação de transesterificação etílica do óleo de soja na presença dos catalisadores de óxido de magnésio obtidos pelo pelo método de complexação metal-quitosana.

Tabela 15: Rendimentos em ésteres etílicos (%FAEEs) para os catalisadores utilizados logo após a calcinação e armazenados por 2 meses.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Equação geral para uma reação de transesterificação.

Esquema 2: Equação geral de transesterificação de triglicerídeos.

Esquema 3: Etapas de transesterificação de triglicerídeos.

Esquema 4: Mecanismo de transesterificação catalisado por base.

Esquema 5: Mecanismo de transesterificação catalisada por ácido.

Esquema 6: Equação de saponificação de um éster metílico.

Esquema 7: Potenciais interações entre dióxido de carbono e óxido de magnésio.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AGL	Ácidos graxos livres.
BET	Brunauer-Emmett-Teller.
BJH	Barrett-Joyner-Halenda.
DRX	Difração de raios-X.
EPT	Energy Policy TaxAct.
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama.
FAEE	Ésteres etílicos de ácidos graxos.
FAME	Ésteres metílicos de ácidos graxos.
HC	Hidrocarbonetos não queimados.
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database.
IFP	Instituto Francês do petróleo.
INPI	Instituto Nacional de Propriedade Intelectual.
IV	Espectroscopia de infravermelho.
MDL	Mecanismos de Desenvolvimento Limpo.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
MgO	Óxido de Magnésio.
MgO(C)	Óxido de magnésio comercial.
MgO-1	Óxido de magnésio; precursores poliméricos; 700 °C.
MgO-2	Óxido de magnésio; precursores poliméricos; 550 °C.
MgO-3	Óxido de magnésio; complexação metal-quitosana; 700 °C.
MgO-4	Óxido de magnésio; complexação metal-quitosana; 550 °C.
MgO-5	Óxido de magnésio; hidratação de óxido de magnésio comercial; 700 °C.
MgO-6	Óxido de magnésio; hidratação de óxido magnésio comercial; 550 °C.
MgO-7	Óxido de magnésio; precipitação de hidróxido de magnésio; 700 °C.
MgO-8	Óxido de magnésio; precipitação de hidróxido de magnésio; 550 °C.
MgO-9	Óxido de magnésio; razão molar Mg:quitosana: 2.0:3.0; 550 °C.

MgO-10	Óxido de magnésio; razão molar Mg:quitosana: 2.0:4.5; 550 °C.
MgO-11	Óxido de magnésio dopado com lítio; precursores poliméricos; 700 °C.
MgO-12	Óxido de magnésio dopado com lítio; precursores poliméricos; 550 °C.
MgO-13	Óxido de magnésio dopado com níquel; impregnação úmida; 700 °C.
nPAH	Hidrocarbonetos aromáticos nitrogenados.
PAH	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.
TCD	Detector de condutividade térmica.
TGA	Análise termogravimétrica.
TGA-MS	Análise termogravimétrica acoplada com espectrômetro de massas.
TPD-CO ₂	Dessorção de dióxido de carbono a temperatura programada.

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A: Cromatograma de uma amostra de biodiesel de soja empregado como padrão em cromatografia gasosa.

SUMÁRIO

1.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	38
1.1	CATÁLISE ASPECTOS GERAL.....	38
1.2	QUESTÕES ENERGÉTICAS.....	40
1.3	BIODIESEL.....	42
1.3.1	Histórico.....	42
1.3.2	Definição Geral	45
1.3.3	Definição da Legislação Brasileira.....	45
1.3.4	Biodiesel no Mundo	45
1.3.5	Biodiesel no Brasil	46
1.3.6	Alguns Aspectos Técnicos e Ambientais	46
1.4	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	48
1.4.1	Cinética de Transesterificação e Mecanismo	49
1.4.2	Variáveis que afetam a reação de transesterificação.	51
1.4.2.2	Tipo e Concentração de Catalisador.....	53
1.4.2.3	Razão molar do Álcool no Óleo	54
1.4.2.4	Efeito do Tipo de Álcool.....	54
1.4.2.5	Efeito do Tempo Reacional.....	55
1.4.2.6	Efeito da Temperatura Reacional	56
1.4.2.7	Intensidade da Agitação	56
1.5	CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	56
1.5.1	Óxido de Magnésio – MgO	58
1.5.2	Efeito da desativação dos materiais catalíticos.....	60
2.	OBJETIVOS	61
3.	METODOLOGIA	62

3.1	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	62
3.1.1	Método dos precursores poliméricos (baseado no método Pechini)	63
3.1.2	Método de complexação metal-quitosana	64
3.1.3	Hidratação de óxidos comerciais	64
3.1.4	Precipitação de hidróxido de magnésio (baseado no método de Berkani).....	64
3.1.5	Impregnação úmida.....	65
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	65
3.2.1	Análise termogravimétrica (TGA)	65
3.2.2	Espectroscopia de infravermelho (IV)	65
3.2.3	Adsorção física de nitrogênio.....	66
3.2.4	Dessorção de dióxido de carbono a temperatura programada (TPD-CO ₂).....	66
3.2.5	Difração de raios-X (DRX).....	67
3.2.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	67
3.2.7	Análise termogravimétrica acoplada com espectrômetro de massas (TGA-MS).....	67
3.2.8	Análises químicas	67
3.2.9	Análises de Lixiviação	67
3.2.10	Efeito da desativação dos materiais catalíticos	68
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA.....	68
3.4	TESTES CATALÍTICOS.....	68
3.4.1	Síntese do biodiesel padrão de soja para uso na cromatografia gasosa.....	69
3.5	PROCEDIMENTO ANALÍTICO.....	69
3.5.1	Cromatografia gasosa.....	69

3.5.2	Preparo da solução do padrão interno tricaprilina	70
3.5.3	Preparo das amostras para injeção no cromatógrafo	70
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
4.1	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO NAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS E ESTRUTURAIS DE ÓXIDOS DE MAGNÉSIO E A ATIVIDADE CATALÍTICA NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA.....	72
4.1.1	Caracterização físico-química dos catalisadores	72
4.1.1.1	Propriedades Texturais.....	72
4.1.1.2	Propriedades básicas	78
4.1.1.3	Difração de raios-X.....	79
4.1.1.4	Microscopia eletrônica de varredura	82
4.1.1.5	Análises químicas	84
4.1.2	Testes Catalíticos.....	86
4.2	DESIGN DE POROS EM CATALISADORES DO TIPO ÓXIDO DE MAGNÉSIO OBTIDOS PELO MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA.....	94
4.2.1	Caracterização físico-química dos catalisadores	95
4.2.1.1	Infravermelho.....	95
4.2.1.2	Análise termogravimétrica	96
4.2.1.3	Propriedades texturais	97
4.2.1.4	Análise termogravimétrica acoplada com espectrômetro de massas.....	98
4.2.1.5	Microscopia eletrônica de varredura	102
4.2.1.6	Análises químicas	102
4.2.2	Testes catalíticos:	103

4.2.3	Lixiviação	104
4.3	EFEITO DE DOPANTES (NÍQUEL E LÍTIO) NAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE ÓXIDOS DE MAGNÉSIO..	105
4.3.1	Efeito do lítio nas propriedades catalíticas de óxidos de magnésio.....	105
4.3.1.1	Caracterização físico-química do óxido de magnésio dopado com lítio.....	106
4.3.1.1.1	Análise termogravimétrica.....	106
4.3.1.1.2	Propriedades texturais	107
4.3.1.1.3	Difração de raios-X	110
4.3.1.1.4	Propriedades básicas	111
4.3.1.2	Testes Catalíticos	112
4.3.2	Efeito do dopante níquel nas propriedades catalíticas de óxidos de magnésio.....	117
4.3.2.1	Caracterização físico-química do óxido de magnésio dopado com níquel.....	117
4.3.2.1.1	Propriedades texturais	118
4.3.2.1.2	Difração de raios-X.....	118
4.3.2.1.3	Propriedades básicas	119
4.3.2.2	Testes catalíticos	120
4.4	Efeito da desativação dos materiais catalíticos.....	121
5.	CONCLUSÕES	126
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129
7.	ANEXO A: Cromatograma de uma amostra de biodiesel de soja empregado como padrão em cromatografia gasosa.....	140

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 CATÁLISE - ASPECTOS GERAIS

A catálise em um contexto histórico promoveu a Revolução Industrial que se iniciou em 1930, na qual se introduziu o petróleo como matéria-prima em lugar do carvão.¹ Num contexto atual, têm-se o desafio e a necessidade de usufruir os benefícios da tecnologia moderna sem contaminar seriamente a natureza e isso conduz os esforços da pesquisa em catálise.

Neste âmbito a catálise faz parte de um dos doze princípios da *Green Chemistry* que implica, assim, um desenvolvimento sustentável.^{2,3} Sua importância econômica pode ser percebida ao mencionar que cerca de 80% das reações industriais fazem uso da catálise e essa representa o quarto mercado neste setor.⁴

Sabe-se, mais detalhadamente, que esforços da pesquisa em catálise estão direcionados na busca, em sua maioria, da simplificação dos processos no qual a seletividade ou o rendimento é baixo ou o emprego de energia é elevado. É de conhecimento que a introdução de um catalisador num sistema reacional proporciona um novo percurso da reação sendo energeticamente mais favorável que a reação não catalisada. Isso se traduz geralmente numa diminuição da energia de ativação, com o consequente aumento da velocidade reacional.¹

Quando os catalisadores e os reagentes estão em uma única fase, gasosa ou líquida, diz-se que a catálise é homogênea; entretanto, quando o catalisador constitui uma fase separada dos reagentes e produtos, diz-se catálise heterogênea. Este trabalho focará esse segundo tipo de catálise.

Em nível industrial a catálise heterogênea implica maiores vantagens econômicas e ambientais quando comparada à catálise homogênea, como:²⁻⁶

- minimização dos custos relacionados aos processos de separação e purificação;
- reutilização do catalisador;
- fácil manuseio;
- minimização de rejeitos;
- alta estabilidade térmica;
- mais seletividades perante vários tipos de reações.

Os catalisadores com superfície definida, ou seja, sólidos nos quais a natureza e o valor da área superficial constituem a propriedade fundamental que caracteriza sua atividade podem ser classificados, como: catalisadores mássicos e catalisadores suportados.

Os catalisadores mássicos são, geralmente, um aglomerado de grãos da fase ativa pura ou quase pura, em que as composições da superfície e do interior das partículas são pouco diferentes ou têm natureza química semelhantes.

Nos catalisadores suportados a natureza da superfície das partículas contendo a fase ativa é quimicamente diferente do interior, que pode ser chamado de suporte, mas que sozinho não pode fazer a transformação para a reação química desejada.⁷

A utilização de um suporte, também chamado de carreador para a fase ativa metálica que geralmente é de elevado valor comercial, implica ao catalisador maior resistência mecânica e distribuição homogênea do composto ativo possibilitando a obtenção de área superficial ativa mais elevada.

A particularidade do tamanho das partículas do metal e sua localização no suporte (superfície externa ou interior dos poros) afetam as propriedades e o desempenho do catalisador. Isso pode ser exemplificado com uma maior atividade catalítica que geralmente é devida a um aumento na dispersão metálica com um decréscimo do tamanho das partículas.

Pode-se também classificar o catalisador quanto ao tipo de suporte tendo-se então suportes inativos e ativos, sendo classificados como catalisadores monofuncionais e bifuncionais, respectivamente.⁷

Em relação à função química que representam, têm-se catalisadores ácidos, básicos e bifuncionais. Os catalisadores ácidos possuem sítios ácidos de Brönsted e/ou sítios ácidos de Lewis sendo a força e números desses sítios assim como área superficial e diâmetro de poros determinantes da acidez.

Aos catalisadores básicos diz-se que são assim classificados por possuírem sítios básicos Brönsted e/ou sítios básicos de Lewis. No entanto, a natureza desses sítios ainda permanece não totalmente esclarecida^{7,8}.

Já os catalisadores bifuncionais podem apresentar sítios tanto de natureza ácida quanto básica sendo; portanto, sólidos complexos que com uma adequação balanceada de seus sítios podem apresentar seletividades nunca alcançadas em reações catalisadas por catalisadores monofuncionais.^{7,9}

É de suma importância que em relação às condições térmicas do processo e a natureza do substrato, os catalisadores sejam ativos, seletivos e estáveis. Além disso, devem também ser suficientemente resistentes ao atrito, pouco friáveis e possuírem uma atividade longa (vida útil longa). Caso ocorra perda da atividade é necessária a possibilidade de restaurá-la ao nível inicial por meio de uma reação química que seja de fácil realização e economicamente viável.

As principais propriedades de um catalisador vão ao encontro da sua composição e à tecnologia de preparo, uma vez que com esta afirmação sabe-se que nos dias de hoje as bases teóricas para o estudo e desenvolvimento na preparação de catalisadores constituem uma ciência. Seu estágio exploratório, normalmente, é conduzido em instituições de ensino tornando-se um grande desafio aos pesquisadores da área, aliada a busca pela química autossustentável.

1.2 QUESTÕES ENERGÉTICAS

A questão energética ganha importância constante e crescente e o amplo consumo de combustíveis fósseis, sobretudo o petróleo, caminha para um impasse tanto econômico e político, já que as recentes descobertas de petróleo no pré-sal estão em locais de difícil acesso, bem como ambientais, pois seu uso reflete no aquecimento global.

O petróleo exerceu um papel econômico fundamental durante o século XX, e tudo indica que se manterá num patamar de suma importância nas primeiras décadas do século XXI, correspondendo mais de 40% de toda a energia consumida no mundo. Em seguida, em ordem de consumo, encontra-se o carvão natural que se destaca em segundo lugar com 25% e o gás natural, com 23%. Tanto a energia nuclear (7%) como as hidrelétricas (2%) ocupam lugares de pouco destaque na matriz energética mundial.¹⁰

Os derivados de petróleo, enquanto combustíveis, são os mais utilizados no meio de transporte englobando um total de 96% dos veículos existentes no planeta. Além disso, ele é também usado na geração de eletricidade e serve de matéria-prima para uma infinidade de produtos, como plásticos, fertilizantes, explosivos e tecidos sintéticos.

Os preços destes recursos dispararam desde 1996 e isso acarretou um conjunto de fatores como a instabilidade política no Oriente Médio e muita especulação financeira; entretanto, no que tange a este assunto tem-se como principal motivo para a alta prolongada nos barris de petróleo a constatação de que a produção mundial de petróleo se

aproxima de um limite¹⁰, a partir do qual não será mais capaz de suprir as necessidades de um mercado em constante expansão. Além disso, sua falta pode provocar a estagnação das maiores economias do mundo, como já ocorreu em 1973, no “choque do petróleo”. Atualmente temos outro “choque”, mas este se deve a diminuição na demanda devido aos problemas econômicos mundiais que levou a uma queda significativa no valor do barril de petróleo¹¹.

Em 2006, o mundo consumiu mais de 80 milhões de barris de petróleo por dia. De acordo com as projeções da Agência Internacional de Energia (AIE), o consumo continuará crescendo sem parar, a uma taxa anual de 1,7% nos próximos 25 anos¹². Grande parte desse aumento do consumo é causada pelo elevado crescimento econômico de países emergentes, como a Índia e, sobretudo, a China.

A maioria dos especialistas e as próprias empresas petrolíferas estão convencidas de que, mantidos os atuais padrões de consumo, as reservas disponíveis de petróleo não darão conta da demanda em médio prazo¹². Muitos produtores importantes já deixaram para trás a capacidade máxima de extração e a cada ano, um novo país alcança o limite da produção ou começa seu declínio terminal. A realidade é que hoje só se descobre um barril de petróleo novo para cada quatro que são extraídos e consumidos. Baseado nesses dados, a desejada aceleração do crescimento econômico do Brasil, deve estar vinculada a políticas públicas de substituição da atual matriz energética.

Teoricamente, o subsolo do nosso planeta ainda possui petróleo suficiente para consumo no período de um século, seriam 1,2 trilhões de barris, de acordo com o relatório de 2006 da multinacional *British Petroleum*¹³. O problema é que essas reservas incluem os combustíveis não convencionais como o petróleo extra pesado da Venezuela, as areias betuminosas do Canadá, e as reservas, em locais de acesso extremamente difícil, em alto mar e debaixo das camadas polares. O gasto para extrair esse petróleo tornará seus preços inacessíveis aos consumidores causando também estragos ambientais à medida que for extraído.

O outro impasse para o amplo consumo de combustíveis fósseis é o aquecimento global. O relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) da Organização das Nações Unidas (ONU) de fevereiro de 2007, afirma que há 90% de certeza de que o aquecimento global seja resultado das ações antropogênicas após a Revolução Industrial e não de fatores naturais. A queima de combustíveis fósseis por veículos, indústrias, termelétricas não

nucleares, desmatamento e até pela agropecuária é o principal motivo. Segundo esse relatório a temperatura no planeta deverá aumentar em média 3°C neste século, com consequências que poderão ser catastróficas.¹⁴

Em relação à contribuição dos combustíveis fósseis na alteração da temperatura do planeta, tem-se a emissão de dióxido de carbono (CO₂), gerado durante a queima desses combustíveis, o que está fortemente relacionado com o chamado efeito estufa. Vale salientar que o efeito estufa é um fenômeno natural e que ele é o processo pelo qual a atmosfera retém parte da energia irradiada pelo Sol e a transforma em calor, aquecendo a Terra e impedindo uma oscilação muito grande das temperaturas. Se não fosse isso, a Terra estaria eternamente congelada; portanto, devido ao aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, que se deu em torno de 31% após a Revolução Industrial,¹⁴⁻¹⁶ ocorre o chamado aquecimento global já mencionado.

Para tentar contornar este problema, estabeleceu-se uma meta de redução da emissão de CO₂ para os países industrializados em 5.2% em relação ao ano de 1990 segundo o Protocolo de Quioto¹⁷. Mais precisamente, o Brasil que é caracterizado como país em desenvolvimento, deve se adequar a essa meta via Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL). Sendo assim, o país atuará neste Protocolo pelo sequestro de CO₂, com o uso de processos mais limpos, melhoramento da eficiência energética e também da gestão ambiental de nossos recursos florestais.

Neste contexto, a procura por fontes de energias mais limpas, estimuladas pela entrada em vigor do Protocolo de Quioto em 2005, somadas às perspectivas de esgotamento das fontes de energia proveniente dos combustíveis fósseis incentivam e impulsionam o desenvolvimento de combustíveis alternativos a partir de fontes de energias renováveis derivados da biomassa, uma vez que o Biodiesel é uma dessas fontes e surge como alternativa aos derivados de petróleo.

1.3 BIODIESEL

1.3.1 Histórico

A utilização de óleos vegetais como combustível antecede o uso do Biodiesel propriamente dito. Os óleos vegetais são constituídos predominantemente de triglicerídeos, que são ésteres formados a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) e glicerol¹⁸. Além

desses, estão presentes nos óleos vegetais outros constituintes, como: ácidos graxos livres (formados no processo de extração dos óleos vegetais), fosfolipídios, esteróis e tocoferóis¹⁹.

Diferentes ácidos graxos constituem os triglicerídeos e os mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono que podem ser insaturados e saturados.

Na tabela 1 tem-se a distribuição de alguns ácidos graxos em óleo de soja.

Tabela 1: Distribuição de alguns ácidos graxos em óleos de soja¹⁸.

Óleo vegetal	Composição em ácidos graxos (% em massa)				
	Mirístico $C_{14}H_{28}O_2$	Palmítico $C_{16}H_{32}O_2$	Oléico $C_{18}H_{34}O_2$	Linoléico $C_{18}H_{30}O_2$	Linolênico $C_{18}H_{28}O_2$
Soja	—	2,3 - 11	23,5 – 31	49 - 51,5	2 - 10,5

Antes de abordar os diversos aspectos sobre o Biodiesel convém apresentar a ideia inicial.

Em 1896, Rudolf Diesel (1858 – 1913) inventou a máquina que recebeu o nome dele e ao transcrever as palavras dele temos a descrição do seu invento¹⁸:

Quando, durante a conferência sobre termodinâmica na *Polytechnikum* de Munique em 1878, o meu respeitado mestre, Professor Linde, explicou para os seus que as máquinas a vapor convertem apenas 6-10% do poder calorífico do combustível em trabalho, e quando ele explicou o teorema de Carnot e elaborou que, durante uma mudança isotérmica de estado de um gás, todo o calor transferido é convertido em trabalho, eu escrevi na margem do meu livro de anotações: Estude se não seria possível realizar a isoterma na prática! Naquele momento, eu desafiei a mim mesmo! Aquilo ainda não era uma invenção, nem mesmo uma ideia que a justificasse. Mas, dali em diante, o desejo de realizar idealmente o processo de Carnot determinou a minha existência.

Percebe-se; portanto, que o desenvolvimento da máquina diesel iniciou-se a partir de um ponto de vista termodinâmico.

A eficiência de seu motor ficou na ordem de 26% sendo testado com petróleo, álcool, e em 1900, com óleo vegetal de amendoim, a utilização deste mostrou-se bem sucedida no motor de ciclo diesel. Após outros testes bem sucedidos com óleos vegetais pode-se perceber a visão de Diesel referente a esse assunto, conforme¹⁸:

O fato de que óleos vegetais possam ser utilizados com facilidade parece ser relativamente insignificante para os dias de hoje, mas estes óleos podem talvez se tornar importantes no futuro, da mesma forma como são importantes nos dias de hoje os óleos minerais e os produtos do alcatrão. Doze anos atrás, os últimos não estavam muito mais desenvolvidos do que os óleos vegetais nos dias de hoje e, mesmo assim, atingiram a importância que lhes é hoje conferida. Ninguém pode prever a importância futura que estes óleos terão para o desenvolvimento das colônias. De qualquer forma, eles permitiram demonstrar que a energia dos motores poderá se produzida com o calor do Sol, que sempre estará disponível para fins agrícolas, mesmo quando todos nossos estoques de combustíveis sólidos e líquidos estiverem exauridos.

No entanto, devido a razões de natureza econômica, como maior custo e menor disponibilidade frente aos derivados de petróleo, ocorreu um completo abandono dos óleos vegetais como combustíveis por um período¹⁸.

Com a já mencionada crise do petróleo que se iniciou em 1973, voltou-se a questionar a utilização de óleos vegetais como combustível; entretanto, pesquisas demonstram que apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel acarreta diversos problemas operacionais devido a sua maior viscosidade e massa molecular. Essas propriedades geram carbonização na câmara de injeção, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas (uma atomização pobre, baixa volatilidade, combustão incompleta e depósitos de resíduos no motor). Tais problemas foram

atribuídos à polimerização dos triglicerídeos, por meio das suas ligações duplas, que conduzem à formação de depósitos²⁰ além da emissão da acroleína que é uma substância cancerígena. Para contornar tais problemas e permitir-lhes uma melhor atribuição foram desenvolvidos vários métodos como diluição, pirólise, microemulsões e transesterificação. O produto obtido chama-se Biodiesel e possui características físico-químicas semelhantes ao do óleo diesel proveniente de fontes fósseis.

1.3.2 Definição Geral

O Biodiesel foi definido pela *National Biodiesel Board* (EUA) como o derivado mono alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores de ciclo diesel).²¹

Este mono alquil éster é obtido mediante a reação de óleos vegetais ou gorduras animais com alcoóis de cadeias curtas na presença de catalisadores. Além do éster, obtém-se também glicerol que é removido, já o álcool utilizado na reação poderá ser proveniente de fontes renováveis²².

1.3.3 Definição da Legislação Brasileira

Pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, os biocombustíveis são definidos como: Combustíveis derivados de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

Segundo o Decreto nº 5.297 de 6 de dezembro de 2004 e a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, o Biodiesel definido como: Combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil.

1.3.4 Biodiesel no Mundo

O uso de Biodiesel é encorajado pela União Europeia e seus países membros em cuja legislação define-se o objetivo de aumentar a

produção e o uso de energia renovável a um mínimo de 12% do total de consumo doméstico de energia para o ano de 2010. Na Itália e Reino Unido, por exemplo, este encorajamento é traduzido em redução de taxas tributárias¹⁸. Nos Estados Unidos, mediante a “*Energy Policy TaxAct*” (EPT), também ocorre uma diminuição nos impostos o que pode ser providenciado na compra de veículos que funcionam com combustíveis alternativos²¹.

Em relação ao desenvolvimento e produtividade a Alemanha é o país considerado mais adiantado no mundo neste segmento e possui cerca de 1000 postos de combustíveis fornecendo biodiesel em seu território.²²

1.3.5 Biodiesel no Brasil

Em 14/9/2004, o Congresso Nacional aprovou a Medida Provisória 214, permitindo a possibilidade do uso do Biodiesel fora do campo de pesquisa, com fins efetivos de uso em larga escala²⁵. Posteriormente, em 13/1/2005, a lei nº 11.097 regularizou a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, estipulando a meta de 5% de adição do produto ao óleo diesel em um prazo máximo de oito anos²⁴. Em primeiro de janeiro de 2010, entrou em vigor a adição de 5% de biodiesel ao diesel. Como consequência grandes investimentos estão sendo realizados nessa área, principalmente nas regiões Norte e Nordeste, por exemplo, US\$ 381 milhões provenientes da Petrobrás para investir no Biodiesel até 2010²⁵.

A produção de oleaginosas implica fatores edofoclimáticos e o Brasil é bastante diverso neste aspecto tendo potencial promissor entre várias culturas, como: soja, palma, cana de açúcar, milho, amendoim, girassol etc.

1.3.6 Alguns Aspectos Técnicos e Ambientais

O Biodiesel é totalmente compatível com o diesel de petróleo em praticamente todas as suas propriedades como mostra a tabela 2 abaixo.²² Nesta tabela o termo Biodiesel é representado pela palavra FAME que significa ésteres metílicos de ácidos graxos.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas do “FAME” e do óleo diesel.

Propriedades	FAME	DIESEL
Número de cetano	58	51
Densidade (Kg/m ³)	0.883	0.836
Viscosidade a 40°C(mm ² /s)	3.5-5.0	2.0-4.5
Conteúdo de oxigênio(%)	10.8	0
Lubrificidade (µm)	314	< 460
Poder calorífico (MJ/l)	32	35

Essa tabela mostra a comparação entre as propriedades físico-químicas do óleo diesel e o Biodiesel metílico europeu, conforme norma europeia EN 14214²². Além destas, o Biodiesel possui vantagens adicionais em comparação com este combustível fóssil, como¹⁸:

- Possui um alto ponto de fulgor, o que lhe confere manuseio e armazenamento mais seguros;

- apresenta excelente lubrificidade. Durante o processo de produção de óleo diesel com baixo teor de enxofre, ocorre à diminuição de lubrificidade, mas essa pode ser restaurada por meio da adição de baixos teores de Biodiesel;

- na sua forma pura não contém nitrogênio e aromáticos. Emissões de misturas contendo biodiesel/diesel contém níveis reduzidos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) e de hidrocarbonetos aromáticos nitrogenados (nPAH) que foram identificados como agentes cancerígenos em potencial. A redução de PAH ficou em torno de 75-85% e de nPAH em cerca de 90%;

- diminuição de 78% do acúmulo de CO₂ na atmosfera o que se deve ao consumo do CO₂ pelas oleaginosas devido ao seu desenvolvimento na safra seguinte que acarreta, portanto, em um ciclo de carbono praticamente fechado;

- redução de hidrocarbonetos não queimados (HC) e material particulado;

- facilmente biodegradável em ambientes aquáticos e terrestres;

- preservação das fontes de recursos fósseis;

- livre de enxofre.

A título de informação complementar, vale lembrar que a utilização do Biodiesel assim como a produção do Biodiesel etílico atende aos princípios da *Green Chemistry*².

No que tange as atividades sociais e econômicas, tem-se um nicho de mercado específico, diretamente associado às atividades agrícolas.

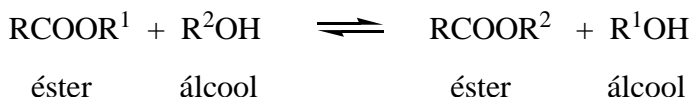
É oportuno mencionar alguns dos problemas inerentes ao Biodiesel. Esses estão relacionados ao seu alto custo, mas como mencionados no item 1.3.4 vários países compensam com legislações específicas para a redução de taxas tributárias ou até mesmo isenções fiscais. Outra forma de redução nos custos pode ser a utilização de matérias-primas de menor valor agregado, o que tem motivado a investigação de tecnologias para a utilização de óleos de descarte, como, por exemplo, o óleo de fritura.

Outros aspectos negativos se devem ao aumento nas emissões de NOx nos gases de exaustão, baixa estabilidade quando exposto ao ar e propriedades de fluxo que são particularmente desfavoráveis nos países da América do Norte por serem países de clima frio. No entanto, tecnologias futuras poderão representar novas oportunidades neste sentido.

1.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação é o método mais comum para obtenção do Biodiesel e é assunto de vários artigos de revisão²⁶⁻²⁸ nos quais são amplamente discutidos o papel da catálise e de novos catalisadores.

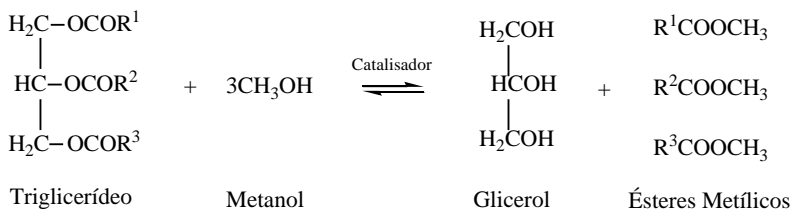
Transesterificação é uma reação de substituição nucleofílica acílica sendo uma importante classe de reações orgânicas em que um éster é transformado em outro por meio da troca de alcóxila²⁵. Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado alcoólise conforme Esquema 1. Esta reação é reversível e prossegue essencialmente misturando os reagentes; contudo, a presença de um catalisador (ácido ou base) acelera consideravelmente esta conversão, como também contribui para aumentar o rendimento dela²⁶.



Esquema 1: Equação geral para uma reação de transesterificação.

Já a reação de transesterificação de triglicerídeos com um mono-álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador que produz uma

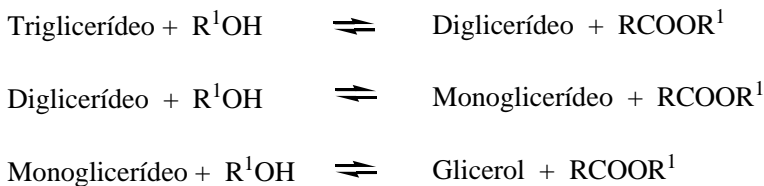
mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (Biodiesel) e glicerol, está presente no Esquema 2.



Esquema 2: Equação geral de transesterificação de triglicerídeos.

1.4.1 Cinética de Transesterificação e Mecanismo

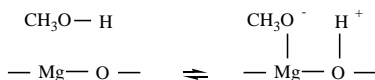
A formação do subproduto glicerol a partir dos triglicerídeos procede por etapas mediante os diglicerídeos e monoglicerídeos, com uma molécula do éster alquílico de ácido graxo sendo formada em cada etapa (Esquema 3).²⁷



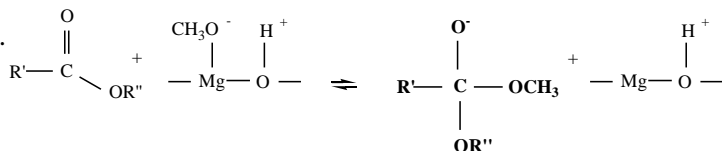
Esquema 3: Etapas de transesterificação de triglicerídeos.

O mecanismo da reação de transesterificação por catálise básica foi formulada²⁶ em três etapas conforme descrito pelo Esquema 4. Em uma pré-etapa ocorre a formação do íon alcóxido que é fortemente básico e que tem alta atividade catalítica na reação de transesterificação. A primeira etapa envolve o ataque do íon alcóxido no átomo de carbono da carbonila na molécula de triglicerídeo, que resulta na formação de um intermediário tetraédrico. Na segunda etapa, este intermediário reage com um álcool para produzir um íon alcóxido e na última etapa, o rearranjo do intermediário tetraédrico resulta na formação de um éster de ácido graxo (Biodiesel) e um diglicerídeo.

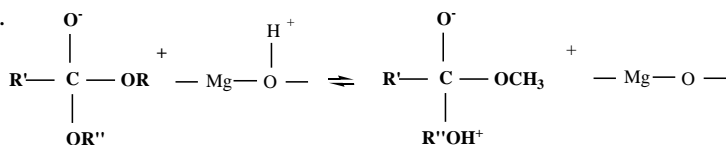
Pré-etapa



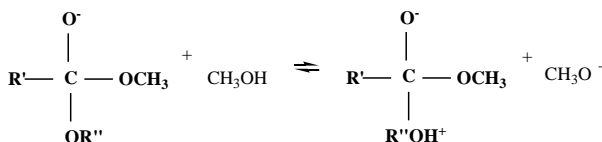
Etapa 1.



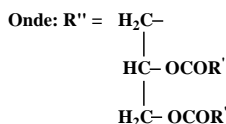
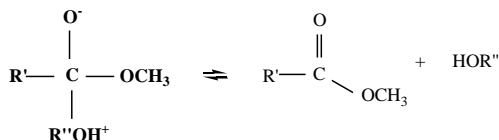
Etapa 2.



ou



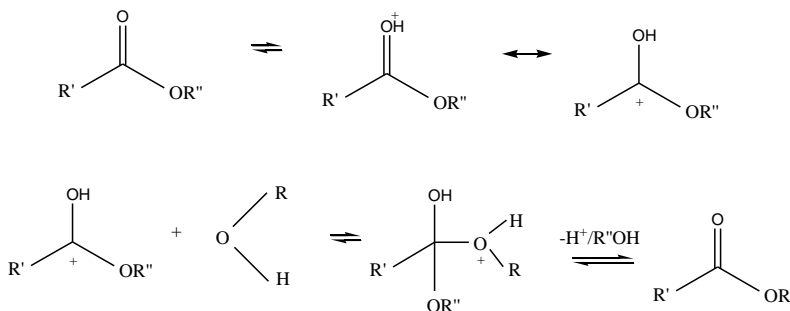
Etapa 3.

 $\text{R}' = \text{cadeia carbônica do ácido graxo}$

Esquema 4: Mecanismo de transesterificação catalisado por base.

No Esquema 5, mostra-se o mecanismo de transesterificação por catálise ácida de um monoglicerídeo que pode ser estendido a diglicerídeos e triglicerídeos²⁸. A protonação da carbonila do éster leva a formação de um carbocátion, que com o ataque nucleofílico do álcool

produz um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina o glicerol para formar um novo éster e para regenerar o catalisador.



Esquema 5: Mecanismo de transesterificação catalisada por ácido.

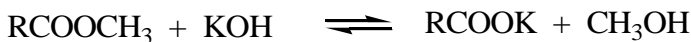
Freedman²⁹ e colaboradores estudaram a cinética de transesterificação do óleo de soja com metanol e 1-butanol, definindo-a como de pseudoprimeira ordem ou de segunda ordem; no entanto, esses dados cinéticos foram questionados e reinvestigados por outros autores²⁹⁻³² e diferenças importantes foram encontradas. A cinética da metanólise do óleo de girassol a uma razão molar de metanol: óleo de 3:1 foi demonstrada como sendo de segunda ordem no início da reação, mas a velocidade da reação decresceu à medida que o glicerol foi sendo gerado no meio reacional³⁵. Isso confirma que uma reação imediata (reação em que todas as três posições de triglicerídeos reagem virtualmente ao mesmo tempo para fornecer três moléculas de ésteres alquílicos e uma de glicerol) não ocorre. Portanto, a cinética de segunda ordem não foi seguida, revelando que o fenômeno de miscibilidade tem uma importância significativa no processo²⁹⁻³².

A velocidade da reação também foi estudada por Freedman e seus colaboradores que mostraram tanto o efeito de catalisadores básicos quanto ácidos na reação. Concluíram que a constante de velocidade para as reações catalisadas por bases foi muito maior que nas reações catalisadas por ácidos. As energias de ativação encontradas foram na ordem de 8 a 20 kcal/mol.²⁷

1.4.2 Variáveis que afetam a reação de transesterificação.

1.4.2.1 Efeito dos Ácidos Graxos Livres e Água

Para a reação de transesterificação com catálise básica proporcionar rendimentos máximos, o álcool deve ser anidro e o conteúdo dos ácidos graxos livres (AGL) do óleo vegetal inferior a 0,5%^{26, 28}. A ausência de umidade na reação de transesterificação é importante uma vez que a temperaturas mais elevadas, pode ocorrer à hidrólise dos ésteres alquílicos sintetizados formando ácidos carboxílicos que são neutralizados pelo catalisador básico homogêneo, desativando-o e formando sabão o que dificulta na separação dos produtos devido à formação de emulsões. A equação de saponificação de um éster metílico é apresentada no Esquema 6¹⁹. Da mesma forma, a reação de triacilglicerídeos com água pode formar AGL porque estas substâncias também são ésteres¹⁸.



Esquema 6: Equação de saponificação de um éster metílico.

A formação de sabão implica o consumo do catalisador, no caso de catalisador homogêneo, e causa significativa dificuldade na separação do produto (éster e glicerol). Além destes o sabão também causa danos ao motor devido à formação de depósitos e corrosão¹⁹.

Se a acidez do óleo for maior do que um grama de ácido oléico por 100g de óleo vegetal, é necessário mais catalisador básico como, por exemplo, hidróxido de sódio (NaOH), para neutralizar os ácidos graxos livres. No entanto, a formação de sabão também é favorecida. Muniyappa e colaboradores descrevem que óleos vegetais que contêm níveis de AGL acima de 0,35% são neutralizados com 0,05% de catalisador básico, NaOH, na reação de metanólise do óleo de soja.³³

Em nível complementar, o uso de enzimas, catalisadores ácidos homogêneos e pré-esterificação são também utilizados para resolver os problemas apresentados.³⁶ No entanto, têm-se fatores relacionados ao alto custo das enzimas e a utilização de um catalisador ácido homogêneo como ácido sulfúrico que têm problemas associados à ação corrosiva do líquido catalítico. Catalisadores ácidos homogêneos proporcionam também altas quantidades de subprodutos, necessitando o processo de purificação além da necessidade de remoção do catalisador do óleo depois da etapa de pré-esterificação.

Desta forma, é oportuno salientar que ao se utilizar catalisadores heterogêneos os problemas citados acima não são encontrados.³⁶

1.4.2.2 Tipo e Concentração de Catalisador

Como explicado anteriormente, os catalisadores usados para a transesterificação de triglicerídeos são classificados como homogêneos ou heterogêneos. Entre os homogêneos têm-se, catalisadores alcalinos e os ácidos, sendo os primeiros mais efetivos e cerca de 1000 vezes mais rápidos²⁷. No entanto, se o óleo vegetal possuir uma alta quantidade de ácidos graxos livres, assim como água, deve-se optar pela catálise ácida.

As bases comumente utilizadas são hidróxido de potássio e hidróxido de sódio. Já os ácidos podem ser ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido hidrocloreídrico ou ácido sulfônico orgânico²⁸. Entre os catalisadores heterogêneos, têm-se as zeólitas básicas (por troca iônica/impregnação de cátions alcalinos); compostos a base de guanidinas; óxidos ou carbonatos de metais alcalinos ou a imobilização em suportes óxidos³⁴. Esses catalisadores ainda fornecem rendimentos inferiores aos da catálise homogênea, mas possuem vantagens em relação a esta, como:

- fácil separação;
- poucos problemas com rejeitos;
- fácil manuseio e reutilização;

Outra vantagem está baseada na produção do glicerol, co-produto da produção de biodiesel, que pode ser diretamente produzido com alta pureza (98%) reduzindo o custo de purificação deste para posterior uso, ou seja, está livre de algum sal contaminante.³⁶

Enzimas, mais especificamente Lipases também oferecem as vantagens dos catalisadores heterogêneos e proporcionam altos rendimentos em temperaturas moderadas, mas não podem ainda ser utilizadas industrialmente devido ao alto custo de sua produção como mencionado anteriormente.^{28,36}

Sobre a concentração do catalisador sabe-se que esse atua exclusivamente na cinética da reação e pode-se imaginar que com o aumento de sua quantidade, ou seja, com uma maior intensidade dos sítios ativos a reação processará mais rapidamente. Entretanto, esta afirmativa pode acarretar na possibilidade de reações paralelas quando utilizado um catalisador alcalino gerando subprodutos e; portanto, diminuindo a seletividade da reação desejada^{19,25,105}. Isso é indesejável em processos químicos, porque subprodutos implicam etapas de purificação e; por conseguinte, a diminuição do rendimento do processo e aumento do custo do produto.

1.4.2.3 Razão molar do Álcool no Óleo

Uma das mais importantes variáveis que afetam o rendimento do éster (Biodiesel) é a razão molar de álcool/triglicerídeo. A razão estequiométrica para a transesterificação requer três moles de álcool e um mol de triglicerídeo para render três moles de ésteres de ácidos graxos e um mol de glicerol. Entretanto, a transesterificação é uma reação reversível em que um grande excesso de álcool é necessário para favorecer o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação dos ésteres. Para uma conversão máxima de éster, uma razão molar de 6:1 deve ser usada.

Em seus estudos com diferentes óleos vegetais, Freedman e colaboradores²⁸, verificaram que a razão molar de 6:1 apresenta a melhor conversão em ésteres entre as razões molares estudadas (1:1 a 6:1). Uma alta razão molar de álcool em relação ao óleo vegetal interfere na separação do glicerol devido ao aumento da solubilidade, ou seja, o álcool tende a se comportar como solvente e pode diminuir a eficiência da separação.

A transesterificação de óleo de *Cynara* com etanol foi estudada em razões molares entre 3:1 e 15:1³⁵. O rendimento do éster aumentou com o aumento da razão molar até o valor de 12:1. Os melhores resultados foram para as razões entre 9:1 e 12:1. Para razões menores que 6:1, a reação foi incompleta. Para a razão molar de 15:1 a separação da glicerol foi dificultada e o aparente rendimento do éster diminuiu porque uma parte do glicerol permaneceu na fase do Biodiesel; portanto, a razão molar de 9:1 foi a mais apropriada.

1.4.2.4 Efeito do Tipo de Álcool

A transesterificação catalisada por base para produção de ésteres etílicos (Biodiesel etílico) é dificultada quando comparada com a produção de ésteres metílicos (Biodiesel metílico) e isso se deve a formação de emulsões e menor reatividade do etanol^{25,104}. Do ponto de vista tecnológico a propriedade física mais importante das emulsões é sua estabilidade sendo que essa é um fator importante a ser considerado na produção de Biodiesel. Na etanólise, ocorre a formação de emulsões estáveis que complicam severamente a separação e purificação dos ésteres. No entanto, na metanólise as emulsões são menos estáveis sendo o processo de separação simples, ou seja, feito por decantação ou

centrifugação. Vale lembrar que emulsão é um sistema disperso no qual as fases são líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis¹⁹.

O processo com etanol é de grande interesse para o Brasil devido sua baixa toxicidade e fácil disponibilidade, além de permitir a produção de um combustível 100% renovável; entretanto não tem sido utilizado em larga escala, pois as indústrias do setor ainda não dominam completamente o processo de separação e purificação dos ésteres etílicos.

1.4.2.5 Efeito do Tempo Reacional

A taxa de conversão de Biodiesel aumenta com o tempo de reação. Como já mencionado, a transesterificação de triglicerídeos não ocorre em uma única etapa; em geral, os triglicerídeos rapidamente transformam-se em diglicerídeos e monoglicerídeos. Entretanto, a conversão do monoglicerídeo em éster metílico ou etílico constitui uma etapa lenta da reação. A Figura 1 ilustra o perfil cinético típico da transesterificação de um triglicerídeo em termos das concentrações de triglicerídeos, monoglicerídeos, diglicerídeos e Biodiesel³⁷.

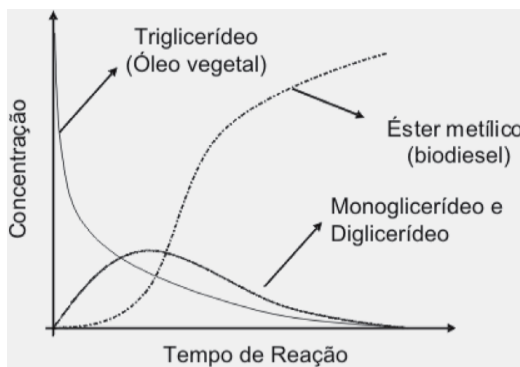


Figura 1. Esquema do perfil cinético da transesterificação de um triglicerídeo. Adaptado da referência 37.

Uma alta quantidade de monoglicerídeos e diglicerídeos presentes na mistura, podem atuar como surfactante (neste caso não-iônico) que estabiliza a emulsão Biodiesel/glicerol.

1.4.2.6 Efeito da Temperatura Reacional

A temperatura influencia nitidamente na velocidade da reação e rendimento dos ésteres. Já para a catálise homogênea, altas conversões são facilmente encontradas, em temperaturas entre 40 e 65 °C em poucas horas de reação.

Na catálise heterogênea, tem-se o estudo de Suppes e colaboradores que investigaram a dependência da temperatura na transesterificação metílica do óleo de soja em 24h de reação⁶. Estas reações foram conduzidas em 60, 120 e 150 °C sendo observado que as conversões diminuem entre 1% e 70% com o decréscimo da temperatura. Os catalisadores utilizados foram uma série de zeólitas NaX, zeólitas ETS-10 e catalisadores metálicos.

1.4.2.7 Intensidade da Agitação

A agitação é muito importante na transesterificação porque óleos e gorduras são imiscíveis na solução catalisador/álcool²⁸. No entanto, a velocidade da agitação não é um fator importante ao se utilizar catalisadores homogêneos.

Catalisadores heterogêneos podem ser encontrados com uma diversidade de tamanhos e formas e é necessário garantir que limitações difusionais externas não contribuam.

Segundo a literatura³⁸, a velocidade de agitação na faixa entre 300 – 1500 rpm (rotações por minuto) não alteram o percentual de conversão de forma significativa quando se trabalha com catalisador na forma de pó.

1.5 CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Em 2006, uma planta comercial para a produção de biodiesel metílico iniciou usando um catalisador heterogêneo baseado na tecnologia desenvolvida pelo Instituto Francês do petróleo (IFP). O catalisador empregado pela tecnologia Hesterfip-H é um óxido misto de alumínio e zinco sendo a reação conduzida em 250 °C.³⁶

Mesmo com a tecnologia Hesterfip-H as pesquisas não pararam, pois um dos desafios está na procura de um catalisador heterogêneo que tenha atividade semelhante em temperaturas reacionais menores que as

utilizadas por esta tecnologia.³⁶ De fato a pressão é alta (40-60 bar) e consequentemente o custo da planta de construção é muito alto.

Na literatura, encontram-se diversos catalisadores heterogêneos ativos na transesterificação para a produção de biodiesel, sendo eles: enzimas³⁹⁻⁴⁰, carbonato de cálcio⁴¹, compostos alcalinos terrosos⁴², zircônia sulfatada⁴³, compostos de estanho suportados em resinas de troca iônica⁴⁵, alquilguanidinas suportadas em polímeros orgânicos⁴⁵, zeólitas e aluminas com sais de metais alcalinos⁴⁶.

Mais detalhadamente a alcoólise do óleo vegetal na presença de alquilguanidinas suportadas em polímeros orgânicos⁴⁵ apresentou conversões reacionais interessantes (acima de 95%) a 70 °C, mas a lixiviação da amina e a protonação irreversível do catalisador causaram uma rápida desativação destes sistemas catalíticos, inviabilizando sua reciclagem. Dentro da mesma linha de trabalho, outro estudo propôs o uso de faujasitas modificadas, no qual íons de Na⁺ foram trocados por Cs⁺ e hidrotalcita comercial (KW2200) como catalisadores⁴⁸. Observou-se que na presença destas faujasitas usando uma alta razão metanol/óleo (ca. 275) em 22h sob refluxo, a alcoólise atingiu 70% de conversão, enquanto apenas 34% foram alcançadas quando se usou hidrotalcita nas mesmas condições.

Outro grupo de pesquisadores fez uso de titânio e zeólitas de titânio e alumínio como catalisadores para a mesma reação⁴⁹. Usando as zeólitas comerciais ETS-10 e ETS-4, os autores afirmam ter alcançado conversões de 52 % e 85 %, respectivamente, a 220 °C em 1,5 horas de reação.

Fazendo o uso de carbonato de cálcio como catalisador⁵⁰, alcançaram-se, em 18 minutos de reação, conversões acima de 78% e 95% a 240 °C e 260 °C, respectivamente, para a etanolise do óleo de soja. Um fato a ser remarcado é que, com exceção feita a um único estudo encontrado na literatura⁴⁷, foram necessárias temperaturas acima de 200 °C para que conversões maiores que 90% fossem obtidas⁵¹.

Corma e colaboradores⁵² estudaram a glicerólise de triglicerídeos usando catalisadores sólidos básicos tais como Cs-MCM-41, Cs-sepiolita e óxidos mistos derivados de hidrotalcitas. A reação foi estudada a 240 °C por um tempo de 5h. Os melhores resultados foram obtidos com os óxidos mistos (92% de conversão), seguidos da Cs-sepiolita (45%) e da Cs-MCM-41 (26%).

A zircônia sulfatada sintetizada por Schuchardt⁵³ e colaboradores pelo método sem solvente (S-ZrO₂) é muito ativa na alcoólise do óleo de soja obtendo-se elevadas conversões. No entanto, ocorre uma rápida

desativação do catalisador, que pode ser atribuída à perda dos grupos sulfatados (catálise homogênea) acarretando a contaminação do Biodiesel.

O bom desempenho das peneiras moleculares NaX impregnada com Na_2O e ETS-10 foi reportado por Suppes e colaboradores⁶, que relataram conversões em ésteres metílicos superiores a 90% e temperaturas entre 120 e 150 °C após 24h de reação. Em outro trabalho, Suppes e colaboradores⁴³ alcançaram conversões de 78% e maiores que 95% a 260 °C e 18 minutos de reação para a obtenção de ésteres etílicos empregando carbonato de cálcio como catalisador.

A atividade catalítica para a produção de biodiesel metílico com três diferentes óxidos de magnésio nanocristalinos também foi investigado sendo obtido um rendimento de 80% em ésteres metílicos de ácidos graxos a 70 °C em 2h de reação.⁵⁴

De um modo geral, os diferentes resultados obtidos com o uso de catalisadores heterogêneos associam altas conversões com temperatura e/ou relação álcool/óleo elevadas. Além destes, poucos outros estudos são conduzidos na presença de etanol.

1.5.1 Óxido de Magnésio – MgO

O óxido de magnésio é único em sua basicidade (ponto isoeletrico de aproximadamente 12) e forma uma classe à parte em relação a outros suportes e sorventes como as aluminas, zeólitas, sílica etc, que são ácidos, neutros ou anfóteros⁵⁵.

Além de refratário, possui uma estrutura simples; o magnésio e o oxigênio estão coordenados octaetricamente. O sólido e a superfície têm um forte caráter iônico, bem representado como $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$. Os íons O^{2-} e os grupos OH (derivado do $\text{Mg}(\text{OH})_2$) presentes na superfície do MgO são básicos e a química de sua superfície é dominada pela sua basicidade⁵⁶.

Óxidos de magnésio são largamente utilizados em diversos campos de aplicação tecnológica, como nas indústrias químicas e farmacêuticas, na agricultura e na pecuária. São também bastante utilizados, tanto na forma pura quanto misturada a outros óxidos e como precursores de inúmeros materiais cerâmicos.

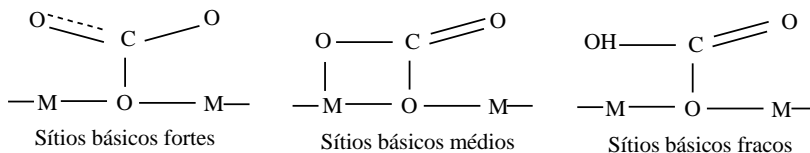
Em catálise, sua utilização está essencialmente relacionada aos sítios de caráter básico encontrados em sua superfície, o que o torna um potencial catalisador e suporte catalítico para várias reações tanto quanto um promissor sorvente para quimisorção e adsorção destrutiva de vários

poluentes⁵⁵⁻⁵⁶. Dentre estes se pode citar recentes pesquisas como, por exemplo, a reforma a seco do metano sobre Ni/MgO⁵⁷, adsorção destrutiva de organofosfatos e quimisorção de SO₂ no MgO.

Além destes, óxidos de magnésio são utilizados em inúmeros processos de interesse industrial que envolvem reações de redução de compostos carbonílicos por transferência de hidrogênio, epoxidação de alkenos, desidrogenação-desidratação de álcoois⁵⁸⁻⁶⁰, reações de condensação aldólica^{8, 61-62}, entre outros. Ainda merece destaque a crescente aplicação desses catalisadores na indústria de química fina, proporcionando obtenção de elevada seletividade para os produtos de interesse, menor formação de rejeitos, redução dos custos de produção e possível substituição de reagentes tóxicos, já que, tradicionalmente, os produtos da indústria de química fina são produzidos, predominantemente, usando-se rotas de síntese não catalíticas⁵⁹⁻⁶⁰.

Os sítios presentes no óxido de magnésio apresentam força básica suficiente para abstrair prótons cujo pKa é próximo a 16⁶³⁻⁶⁴, como é o caso do próton abstraído da molécula de metanol e etanol na etapa inicial da reação de transesterificação metílica de um óleo vegetal para a produção de Biodiesel.

Pelo menos três diferentes tipos de sítios básicos têm sido identificados na superfície do MgO^{38,58}. Verziu e colaboradores determinaram a força dos sítios básicos de MgO nanocristalinos através da dessorção termoprogramada de dióxido de carbono, sendo eles: sítios fracos, médios e fortes⁵⁴. Tsuji e colaboradores, afirmam que a molécula de dióxido de carbono pode adsorver em três diferentes caminhos dependendo da força básica dos sítios presentes na superfície do MgO, conforme esquema 7.⁶⁵



Esquema 7: Potenciais interações entre dióxido de carbono e óxido de magnésio. Adaptado da referência 65.

1.5.2 Efeito da desativação dos materiais catalíticos

Outro importante fator é o armazenamento dos catalisadores e garantia da sua atividade catalítica para uso imediato. Entretanto, catalisadores básicos podem diminuir sua atividade em contato com o ar ambiente devido à adsorção de dióxido de carbono e água na superfície dos sólidos como carbonatos e hidróxidos⁶⁶. Este efeito da presença de dióxido de carbono e água na atividade catalítica não é muito investigado na literatura⁶⁶.

Um dos poucos estudos é o de Yan e colaboradores que estudaram a desativação do catalisador $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$ empregado na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol. Quando este catalisador foi exposto por 12h em ar ambiente, a conversão em biodiesel diminuiu de 96.8% para 34.5%. A basicidade total também apresentou decréscimo de 14.0 para 1.5 mmol.g^{-1} .⁶⁶

2. OBJETIVOS

O objetivo geral, deste trabalho consiste em preparar e caracterizar catalisadores heterogêneos para a produção de Biodiesel Etilico.

Estratégias:

- Preparar catalisadores sólidos mesoporosos à base de óxidos metálicos (MgO), impregnados ou não com metais não nobres, tais como níquel e lítio;
- Caracterizar físico-quimicamente os catalisadores utilizando as diversas técnicas disponíveis, tais como: adsorção física de N₂, adsorção química de CO₂, difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, análise química, espectroscopia do infravermelho, análise termogravimétrica e termogravimétrica acoplada com espectromêtro de massas;
- Arquitetar e montar um equipamento de dessorção termoprograma de dióxido de carbono;
- Avaliar a influência dos diversos métodos de preparo nas propriedades físico-químicas e catalíticas destes materiais que satisfaçam a reação de transesterificação etílica do óleo de soja;
- Avaliar o efeito da temperatura de calcinação dos materiais catalíticos nas propriedades físico-químicas e catalíticas destes materiais que satisfaçam a reação de transesterificação etílica do óleo de soja;
- Verificar a influência de diferentes razões molares metal:quitosana nas propriedades físico-químicas e catalíticas dos materiais catalíticos obtidos pelo método de complexação metal-quitosana;
- Avaliar o efeito de dopantes (níquel e lítio) nas propriedades físico-químicas e catalíticas de óxidos de magnésio;
- Avaliar o efeito da desativação dos catalisadores devido o contato com dióxido de carbono e água presentes no ar atmosférico e sua performance na reação de transesterificação etílica do óleo de soja.

3. METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Cinco diferentes metodologias foram empregadas no processo de preparação dos materiais catalíticos, sendo elas: precursores poliméricos, complexação metal-quitosana, hidratação de óxido comercial, precipitação de hidróxido de magnésio e impregnação úmida. Desta forma, foram avaliados a influência do método de preparo na basicidade, área superficial, volume e tamanho de poros que satisfaçam a reação de transesterificação etílica do óleo de soja. A tabela 3 mostra a nomenclatura dos catalisadores utilizados, método de preparo e temperatura de calcinação. O efeito desta também foi verificado.

As propriedades físicas como área superficial, volume de poros e diâmetro de poros de um catalisador heterogêneo constituem parâmetros importantes que afetam o seu desempenho. Mais especificamente o estudo do tamanho de poros e sua distribuição em catalisadores heterogêneos são de extrema importância, pois uma predição perfeita entre diâmetro ideal da partícula do reagente e diâmetro do poro pode melhorar a atividade e seletividade catalítica¹. Portanto, foram preparados óxidos de magnésio obtidos pelo método de complexação metal-quitosana com diferentes razões molares quitosana:magnésio. A tabela 4 mostra a nomenclatura dos catalisadores, razão molar magnésio-quitosana e temperatura de calcinação empregadas.

Lítio e níquel foram utilizados como dopantes a fim de estabelecer o efeito desses na atividade catalítica do MgO na reação proposta. A tabela 5 apresenta nomenclatura dos catalisadores, método de preparo e temperatura de calcinação.

Tabela 3: Nomenclatura dos catalisadores, método de preparo e temperatura de calcinação.

Catalisador	Método de Preparo	Temperatura de Calcinação (°C)
MgO-1	Precusores Poliméricos	700/4h
MgO-2	Precusores Poliméricos	550/4h
MgO-3	Complexação metal-quitosana	700/4h
MgO-4	Complexação metal-quitosana	550/4h
MgO-5	Hidratação	700/4h

MgO-6	Hidratação	550/4h
MgO-7	Precipitação	700/4h
MgO-8	Precipitação	550/4h
MgO(C)	Comercial	-

Tabela 4: Nomenclatura dos catalisadores, razão molar magnésio:quitosana e temperatura de calcinação.

Catalisador	Razão Molar Magnésio:Quitosana	Temperatura de Calcinação (°C)
MgO-4	2.0:1.5	550/4h
MgO-9	2.0:3.0	550/4h
MgO-10	2.0:4.5	550/4h

Tabela 5: Nomenclatura dos catalisadores, método de preparo e temperatura de calcinação.

Catalisador	Método de Preparo	Temperatura de Calcinação (°C)
MgO-11	Precursores Poliméricos	700/4h
MgO-12	Precursores Poliméricos	550/4h
MgO-13	Impregnação úmida	700/2h

3.1.1 Método dos precursores poliméricos (baseado no método Pechini ⁶⁷)

Os catalisadores MgO-1, MgO-2, MgO-11 e MgO-12 foram sintetizados por meio do uso de nitrato de magnésio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vetec) e cloreto de lítio (LiCl , Vetec), ácido cítrico monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Merck) e etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, Nuclear). Foi empregada uma razão molar ácido cítrico: metal de 1.5:1.0. A razão mássica ácido cítrico: etileno glicol foi mantida em 2.0:3.0. Os sais dos cátions metálicos foram dissolvidos em água destilada. Em seguida, as soluções aquosas foram adicionadas, respectivamente, em uma solução etanólica de ácido cítrico e homogeneizada em temperatura moderada, não superior a 50 °C. O etileno glicol foi adicionado a cada solução dos citratos dos cátions metálicos para promover a reação de poliesterificação, em 100 °C, resultando em uma resina polimérica viscosa. O poliéster foi tratado termicamente em 250 °C por 2h para queima do polímero e consequente

eliminação do material orgânico. Em seguida, o material foi calcinado em 700 °C e 550 °C (5 °C.min⁻¹) por 4h em atmosfera oxidante (ar ambiente), para eliminação do material orgânico residual e obtenção da fase e grau de cristalinidade desejados.

3.1.2 Método de complexação metal-quitosana

Os catalisadores MgO-3, MgO-4, MgO-9 e MgO-10 foram obtidos, utilizando-se o método de complexação metal-quitosana desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Catálise Heterogênea da Universidade Federal de Santa Catarina⁶⁸. Para obtenção dos extrudados, foi preparada uma solução aquosa do nitrato de magnésio (Mg(NO₃)₂.6H₂O, Vetec). Concomitantemente, preparou-se uma solução do biopolímero (Quitosana – Purifarma) dissolvida em uma solução de ácido acético (10% v/v). As duas soluções foram então misturadas utilizando-se razões molares metal:quitosana igual a 2.0:1.5, 2.0:3.0 ou 2.0:4.5 sendo posteriormente adicionadas, na forma de extrudados com o auxílio de uma bomba peristáltica, a uma solução alcalina de NH₄OH (50% v/v) sob agitação. Os extrudados formados foram retirados da solução alcalina e secos em temperatura ambiente por 120h. Depois de secos foram calcinados em 700 °C e 550 °C (5 °C.min⁻¹) por 4h, em atmosfera oxidante, para obtenção da fase e grau de cristalinidade desejados.

3.1.3 Hidratação de óxidos comerciais

Água destilada foi adicionada vagarosamente ao óxido de magnésio comercial (MgO, Riedel-de Hæn) sob temperatura ambiente numa razão mássica 10:1. A solução formada foi aquecida a 80 °C por 9h sob agitação para eliminar o excesso de água. O hidróxido metálico formado foi seco a 85 °C por 8h. O sólido obtido foi então calcinado em atmosfera oxidante a 700 °C e 550 °C (5 °C.min⁻¹) por 4h.

3.1.4 Precipitação de hidróxido de magnésio (baseado no método de Berkani⁶⁹)

Nitrato de magnésio (Mg(NO₃)₂.6H₂O, Vetec) foi dissolvido em água destilada numa razão mássica de 1:2.5. Uma solução de NH₄OH (30% v/v) foi adicionada sob agitação a solução. O precipitado foi

filtrado, lavado três vezes com água destilada e seco a 100 °C por 19h. Finalmente, o sólido foi calcinado sob atmosfera oxidante a 700 °C e 550 °C (5 °C.min⁻¹) por 4h para obtenção da fase e grau de cristalinidade desejada.

3.1.5 Impregnação úmida

Foram preparados catalisadores de níquel suportados em óxido de magnésio (MgO - Riedel-de Häen). O suporte foi previamente umedecido com água destilada. Em seguida, foi adicionado a solução aquosa de nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂.6H₂O - Fluka, 99.9%) nas concentrações necessárias para se obter o percentual em massa metálica desejado. Após a impregnação com as soluções dos metais, os sistemas foram homogeneizados com o auxílio de um agitador magnético em temperatura moderada, aproximadamente 90 °C, até a evaporação do solvente. Os materiais foram então secos em estufa a 120 °C por 12 horas. Em seguida, calcinados em 700 °C por 2 horas, sob atmosfera oxidante para obtenção da fase e grau de cristalinidade desejados.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As propriedades texturais dos materiais catalíticos preparados foram determinadas mediante uso de técnicas disponíveis para a caracterização físico-química de materiais.

3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

O processo de pirólise das amostras preparadas foi acompanhado por análise termogravimétrica, que foi conduzida mediante uma termobalança Shimadzu TGA-50. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob fluxo de ar sintético (atmosfera oxidante) de 50 cm³.min⁻¹ com 11 mg de massa de amostra.

3.2.2 Espectroscopia de infravermelho (IV)

Os espectros na região de radiação do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FT Perkin Elmer 16PC, com diluições das amostras em KBr.

3.2.3 Adsorção física de nitrogênio

As análises das áreas superficiais específicas, distribuição de diâmetro médio e volume de poros realizaram-se no aparelho Autosorb-1C (*Quantachrome Corporation Instruments*). As amostras foram previamente ativadas em 250 °C sob vácuo, na estação de tratamento, durante 2h. Em seguida, submeteram as análises mediante isotermas de adsorção/dessorção física de nitrogênio, a -196 °C, na estação de análise. Os valores das áreas superficiais específicas (área total exposta por grama) determinaram-se pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.), e a distribuição de diâmetro médio e volume de poros foram calculados de acordo com o método de Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H)⁷³.

3.2.4 Dessorção de dióxido de carbono a temperatura programada (TPD-CO₂)

Medidas de Dessorção de CO₂ à Temperatura programada (TPD-CO₂) realizaram-se utilizando um Quantachrome ChemBET 3000. Outro equipamento similar, porém, construído e otimizado pelo grupo de pesquisa em catálise heterogênea da Universidade Federal de Santa Catarina também foi utilizado.

Foram pré-tratadas, a 500 °C durante 1h sob fluxo de nitrogênio (30 ml.min⁻¹), 50.0 mg de amostra de óxido de magnésio, em um equipamento de TPD “*home made*” com detector de condutividade térmica (TCD). Desta forma, obteve-se a eliminação da água fisissorvida e quimissorvida na superfície do óxido de magnésio. Em seguida, realizou-se a adsorção da molécula de prova à temperatura ambiente (30 °C) durante 1h, mediante o fluxo de 30 ml.min⁻¹ de dióxido de carbono. Após a adsorção da molécula de prova, manteve-se o sistema sob fluxo de nitrogênio (30 mL.min⁻¹) durante 30 min, para a remoção do excesso de dióxido de carbono fisissorvido no sólido. Finalmente, a amostra foi aquecida até 800 °C com uma taxa de aquecimento de 8 °C.min⁻¹. O sinal de detector de condutividade térmica foi coletado por um registrador. Os dados registrados em papel foram escaneados e essas digitalizadas por meio do programa *Digitize-0.99* para tratamento dos dados (integração das áreas).

3.2.5 Difração de raios-X (DRX)

A estrutura cristalina das amostras foram determinadas por difração de Raio-X (XRD) com um *PanAnalytical diffractometer (Xpert PRO model)* usando Cu K α ($\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$) como o incidente de radiação, operando em 40 kV e 30 mA. Para melhor definição dos parâmetros estruturais obtidos do padrão XRD um procedimento de análise Rietveld foi realizado por meio do programa GSAS⁷⁰⁻⁷¹ e um modelo inicial baseado na informação dada pelo cartão ICSD de número 52026⁷².

3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas por meio de um aparelho Philips XL30, operando numa voltagem de aceleração de 20 kV.

3.2.7 Análise termogravimétrica acoplada com espectrômetro de massas (TGA-MS)

Análises termogravimétricas acopladas com um espectrômetro de massas (TGA-MS) realizaram-se em um equipamento da SDT Q600 da TA Instruments acoplados com uma coluna capilar aquecida com um espectrômetro de massas prisma QMS 200 da Balzers. Para medir a quantidade de CO₂ ($m/z=44$) e H₂O ($m/z=18$) formados, as amostras foram aquecidas até 900 °C (taxa de aquecimento: 10 °C.min⁻¹) sobre o ar sem umidade (100 ml.min⁻¹). Os catalisadores foram calcinados em 550 °C sob ar atmosférico.

3.2.8 Análises químicas

Análises químicas foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura com energia dispersiva de Raios-X, modelo PHILIPS XL 30.

3.2.9 Análises de Lixiviação

Para se avaliar a separação do catalisador sólido do meio reacional uma fração de biodiesel previamente centrífugada por 10min a 5000 rpm conduziu-se para análise mediante espectrometria de emissão

óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES). Esta análise realizou-se no Laboratório de Catálise em Química Orgânica da Universidade de Poitiers (França).

3.2.10 Efeito da desativação dos materiais catalíticos

Para investigar o efeito do armazenamento em relação à desativação dos materiais catalíticos devidos o contato com CO₂ e H₂O presente em ar ambiente, fez-se necessário deixar essas amostras em frascos fechados; no entanto, não vedados, exposto por, aproximadamente, dois meses em ar ambiente.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

O óleo de soja (Bunge Alimentos) foi analisado e os valores relacionados às respectivas propriedades físico-químicas encontram-se na tabela 6.

Tabela 6: Propriedades físico-químicas do óleo de soja.

	Óleo de Soja	Norma
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,118	ASTM D465-9
Viscosidade cSt (40 °C)	30,6	ASTM D445
Massa Específica a 20 °C (kg/m ³)	919,7	ASTM D4052

3.4 TESTES CATALÍTICOS

Um reator em aço inoxidável do tipo batelada (autoclave) de 250 mL equipado com um agitador (1000 rpm), manômetro e sistema de aquecimento controlado por um sistema PID (*proportional integral derivative temperature controller*), foi usado para avaliar a atividade catalítica dos materiais preparados. Quanto à proporção molar etanol: óleo: catalisador de 600:100:5 e a pressão no sistema foi autógena.

Após um intervalo de 3h de reação, na temperatura de 150 °C, o produto obtido na transesterificação etílica foi lavado por duas vezes com água destilada e centrifugado por 10 min a 5000 rpm e, então, as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa (CG).

3.4.1 Síntese do biodiesel padrão de soja para uso na cromatografia gasosa

A calibração do cromatógrafo mediante a injeção de amostras com teores de ésteres previamente conhecidos é necessária para análise cromatográfica dos produtos obtidos na transesterificação etílica do óleo de soja. Estas amostras são chamadas de “padrões” e se diferenciam do comumente chamado “padrão interno”.

O padrão interno utilizado nas análises cromatográficas foi a tricaprilina (Sigma). A calibração do cromatógrafo faz-se necessária por meio de um padrão para a obtenção do fator de correção adequado, a fim de se calcular o rendimento em ésteres de ácidos graxos contidos em uma determinada amostra.

Já na síntese do biodiesel padrão, empregou-se a razão molar 600:100:20, para o óleo de soja, o álcool etílico e o etóxido de sódio, respectivamente. Essa reação de transesterificação realizou-se na temperatura de 75 °C por 1h, em um reator de vidro acoplado a um condensador de refluxo e equipado com um agitador magnético. Após o tempo estipulado de reação foi adicionado água destilada na mistura reacional sendo então centrifugada durante 5 min a 2500 rpm. Este processo de lavagem e centrifugação foi repetido por duas vezes, logo em seguida a mistura reacional foi condicionada adequadamente.

3.5 PROCEDIMENTO ANALÍTICO

3.5.1 Cromatografia gasosa

O produto obtido na transesterificação (FAEEs) foi analisado e quantificado⁷⁴ por CG utilizando um instrumento Varian 3400 CX com injetor capilar operando a 240 °C, com razão de split 100:1 e 1 µL de amostra. A coluna capilar apolar VF-1ms (Factor Four), empregada é de 2.2 m de comprimento; 0.32 mm de diâmetro interno; 0.1 mm de espessura de filme, com programação da coluna de temperatura inicial de 50 °C (1 min), 15 °C.min⁻¹ a 180 °C, 7 °C.min⁻¹ a 230 °C e 30 °C.min⁻¹ a 245 °C. O sistema de detecção é equipado com FID (detector de ionização de chama) operando a 250 °C enquanto o hidrogênio foi utilizado como gás de arraste e os produtos (FAEEs) foram quantificados na presença do padrão interno tricaprilina.

3.5.2 Preparo da solução do padrão interno tricaprilina

Preparou-se uma concentração igual a 0.01 g de tricaprilina por 100 mL de solução, empregando-se o hexano como solvente. A tricaprilina foi escolhida como padrão interno, porque nas condições de análise, seu tempo de retenção é adequado para não ocorrer interferência com os ésteres etílicos. A influência da diferença química entre padrões e Biodiesel foi avaliada pela determinação do fator de resposta da tricaprilina, obtido através da curva de calibração (diferentes concentrações de biodiesel padrão e tricaprilina). O fator resposta em relação à tricaprilina é de 0.8.

3.5.3 Preparo das amostras para injeção no cromatógrafo

Aproximadamente 0.15g dos produtos obtidos na transesterificação etílica do óleo de soja foram misturados na solução padrão de tricaprilina (1 mL). Estas soluções foram injetadas no cromatógrafo sendo então as áreas dos picos integradas. O rendimento (% FAEES) foi calculado por meio da seguinte equação 1:

$$\% FAEES = \frac{m_{tricaprilia} \times A_B \times f_{tricaprilia}}{A_{tricaprilia} \times m_a}$$

Na qual: $m_{tricaprilia}$ é a massa do padrão interno, A_B é a soma das áreas dos picos referentes aos ésteres contidos na amostra (picos detectados entre 5 min e 10 min), f é o fator resposta em relação à tricaprilina, $A_{tricaprilia}$ é a área do pico referente ao padrão interno (tricaprilina - pico detectado entre 12 min e 15.5 min) e m_a é a massa da amostra. O Anexo A apresenta o cromatograma do biodisel padrão de soja.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Devido ao elevado número de amostras, dividiram-se os resultados experimentais em quatro grupos de estudos.

A primeira apresenta resultados obtidos para os catalisadores do tipo óxido de magnésio e é denominada como Estudo da Influência do Método de Preparação nas Propriedades Superficiais e Estruturais de Óxidos de Magnésio e a Atividade Catalítica na Reação de Transesterificação Etilica do Óleo de Soja.

Relacionaram-se, na segunda parte, os resultados das amostras obtidas pelo método de complexação metal-quitosana com diferentes razões molares metal:quitosana, denominadas: Design de Poros em Catalisadores do tipo Óxido de Magnésio obtidos pelo Método de Complexação Metal-Quitosana.

Na terceira parte estuda-se os óxidos de magnésio que foram dopados com lítio e níquel como: Efeito de dopantes (níquel e lítio) nas propriedades catalíticas de óxidos de magnésio.

Já a quarta parte relata o efeito do armazenamento dos catalisadores mediante a desativação desses, devido ao contato com dióxido de carbono e água presentes no ar atmosférico, denominando-se Efeito da desativação dos materiais catalíticos.

4.1 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO NAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS E ESTRUTURAIS DE ÓXIDOS DE MAGNÉSIO E A ATIVIDADE CATALÍTICA NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA

Diferentes metodologias no processo de preparação dos materiais catalíticos são apresentadas, dentre as quais se destacam: método de complexação metal-quitosana, precursores poliméricos, precipitação de hidróxidos de magnésio e hidratação de óxidos comerciais. Dessa forma, foram avaliadas a influência do método de preparo na área superficial, volume de poros, tamanho de poros, bem como as características básicas que satisfaçam a reação de transesterificação etílica do óleo de soja. Em seguida estes materiais catalíticos foram comparados a um óxido de magnésio comercial.

Em catálise heterogênea, a caracterização do material catalítico é de fundamental importância, não somente para uma fiel descrição dos materiais obtidos a serem empregados nos ensaios catalíticos, mas também no esforço de elucidar os mecanismos reacionais. Justifica-se assim, fazer uso de técnicas disponíveis para a caracterização físico-química dos materiais catalíticos preparados como descritos a seguir.

4.1.1 Caracterização físico-química dos catalisadores

4.1.1.1 Propriedades Texturais

Dentre as diversas técnicas existentes para a caracterização de materiais catalíticos a determinação da área superficial específica, volume de poros, assim como, diâmetro de poros são largamente empregados, pois existe uma relação estreita com a atividade catalítica. Isso porque para um dado catalisador mássico, quanto maior for a superfície disponível para os reagentes, ter-se-á possivelmente um maior número de sítios ativos por massa de material acarretando, portanto, numa melhor conversão dos reagentes¹.

Cinco diferentes métodos de preparo foram empregados para a obtenção de óxidos de magnésio, sendo eles: MgO-1 e MgO-2, método dos precursores poliméricos; MgO-3 e MgO-4, complexação metal-quitosana; MgO-5 e MgO-6, hidratação de óxido de magnésio comercial; MgO-7 e MgO-8, precipitação de hidróxido de magnésio e, finalmente, MgO(C), um óxido comercial.

Na tabela 7 estão apresentados os valores de área superficial específica, volume de poros e diâmetro de poros dos óxidos de magnésio obtidos pelos diversos métodos de preparo empregados. Como se observa na referida tabela o método de preparação influencia nas propriedades texturais dos catalisadores, obtendo-se valores superiores ao óxido de magnésio comercial (MgO(C)). Os valores de área superficial específica dos catalisadores variaram entre 14 e 106 m²g⁻¹. O método dos precursores poliméricos proporcionou o maior valor da área superficial específica dentre todos, 106 m²g⁻¹. O menor valor de área superficial específica foi apresentado pelo óxido de magnésio comercial, 14 m²g⁻¹.

Vale salientar que duas diferentes temperaturas de calcinação foram empregadas para cada método de preparo, 550 °C e 700 °C. Conforme tabela 7, percebe-se que o aumento da temperatura de calcinação promoveu o processo de sinterização⁹⁵ acarretando numa diminuição da área superficial específica com exceção das amostras MgO-3 e MgO-4 obtidas pelo método de complexação metal-quitosana.

Tabela 7. Caracterização dos materiais catalíticos através da adsorção física de N₂.

Catalisador	Temperatura de Calcinação (°C)	S _{BET} (m ² g ⁻¹) ^a	V _{BJH} (cm ³ g ⁻¹) ^b	DP (Å) ^c
MgO-1	700/4h	56	0.274	196
MgO-2	550/4h	106	0.337	127
MgO-3	700/4h	56	0.441	294
MgO-4	550/4h	54	0.292	215
MgO-5	700/4h	40	0.140	141
MgO-6	550/4h	89	0.291	130
MgO-7	700/4h	43	0.121	112
MgO-8	550/4h	54	0.233	173
MgO(C)	-	14	0.177	68

^a área superficial, ^b volume de poro, ^c diâmetro do poro.

Na literatura, encontra-se um grande número de estudos que apresentam valores de área superficial específica para óxidos de magnésio^{55,75-78}. No entanto, pouquíssimas isotermas são encontradas⁵⁵. Desta forma, na Figura 2, estão expressas as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para os catalisadores apresentados na tabela 7.

Vale salientar que a partir das isotermas é que são obtidos os parâmetros texturais^{1,79}.

As isotermas das amostras pré-tratadas em 250 °C apresentam perfis típicos de materiais não porosos ou macroporosos (tipo II da IUPAC)¹. Pode-se concluir que estas isotermas possuem então algumas características, como:

- a adsorção de N₂ não é muito alta em $p/p^\circ \rightarrow 0$ (zero) o que indica uma pequena quantidade de microporos;
- um pequeno aumento na quantidade de N₂ adsorvido em p/p° entre 0.2 e 0.8;
- um significativo aumento na quantidade N₂ adsorvido em p/p° entre 0.8 e 1.0;
- as isotermas não exibem platô no $p/p^\circ \rightarrow 1.0$ (um) e se aproximam paralelamente ao eixo y.

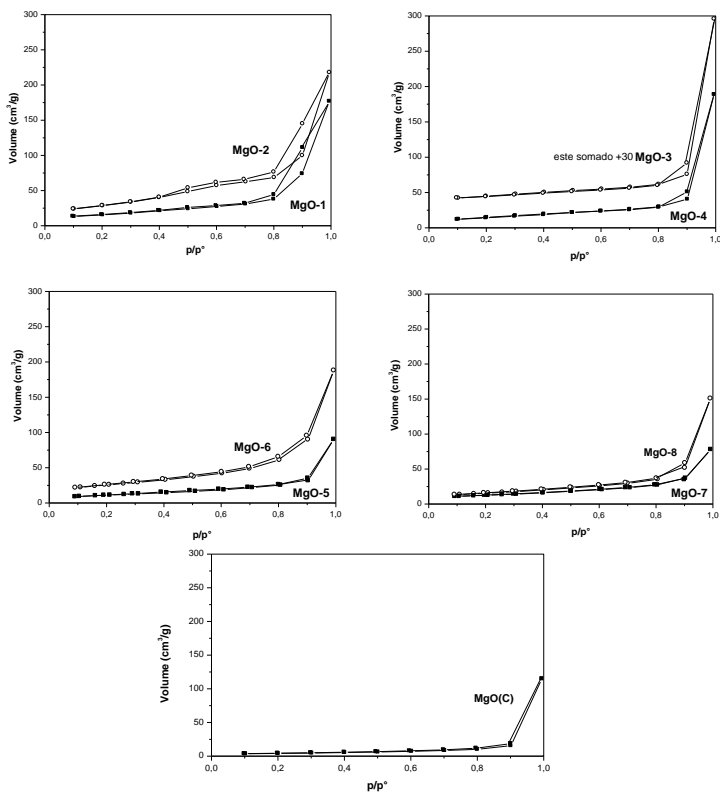


Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos materiais catalíticos. Símbolos fechados 700 °C, símbolos abertos 550 °C.

Na Figura 3 encontram-se as curvas de distribuição de diâmetro de poros, de acordo com o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH)⁷³ com o emprego do ramo de dessorção.

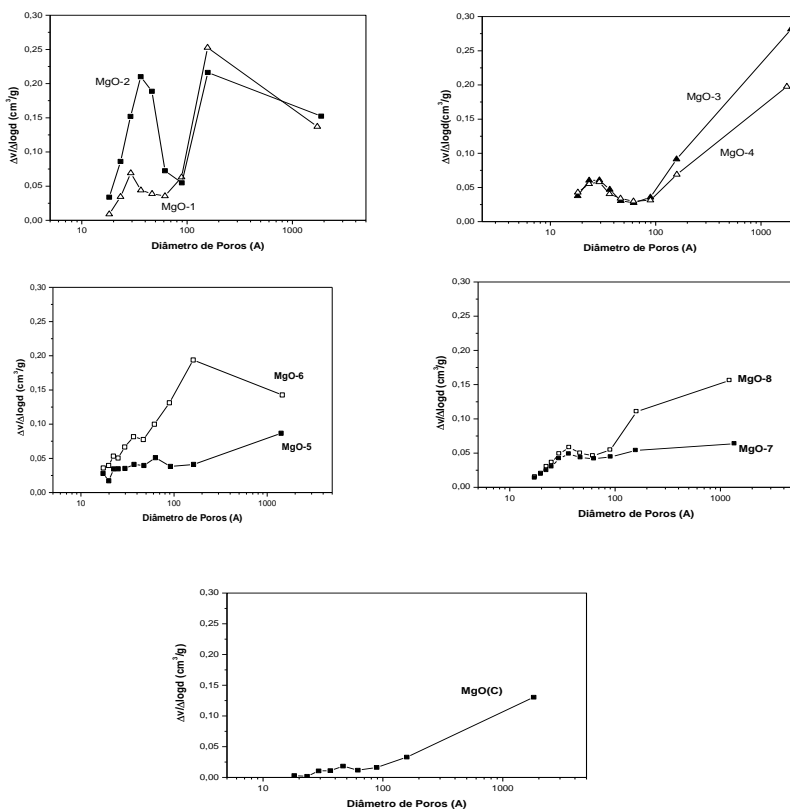


Figura 3. Curvas de distribuição de diâmetros de poros obtidas mediante isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos materiais catalíticos. Método BJH utilizando-se o ramo de dessorção⁷³. Símbolos fechados 500 °C, símbolos abertos 700 °C.

Todas as curvas de distribuição de diâmetro médio de poros apresentadas na Figura 3 revelam a presença de macroporos (poros maiores que 1000 Å de diâmetro)⁷⁹, todavia as amostras apresentam também mesoporos (poros entre 20 Å e 1000 Å)⁷⁹. Desta forma, conforme tabela 7, os catalisadores possuem diâmetro médio de poros maiores que 60 Å. Este valor se faz necessário, quando as moléculas dos reagentes possuem diâmetro cinético entre 20 e 40 Å, como exemplo, os triglicerídeos⁸¹. Caso contrário, ocorre restrição na conversão dos

produtos por impedimento de difusão dos reagentes na estrutura interna do poro^{1,81}.

Mais especificamente a posição de distribuição máxima de poros é similar para ambos catalisadores, MgO-1 e MgO-2, conforme Figura 3. Esses exibem também distribuições com importantes partes de poros acima de 20 Å, com diâmetro médio de poros de 196 Å e 127 Å (tabela 7), respectivamente. A faixa de distribuição dos diâmetros de poros é maior para o MgO-2, ou seja, apresenta uma quantidade maior de diâmetro médio de poros acima de 20 Å. Desta forma, o volume total de poros do MgO-2 é superior ao MgO-1, conforme tabela 7, sendo esse um indicativo da diferença nas distribuições de poros.

Ao se comparar o perfil de distribuição de poros entre as amostras MgO-3 e MgO-4 (Figura 3), observa-se que ambas possuem perfis próximos, porém a amostra MgO-3 apresenta uma quantidade maior de diâmetro de poros acima de 200 Å. Os diâmetros médios de poros são 294 Å e 215 Å (tabela 7), respectivamente. O volume total de poros do MgO-3 é superior ao MgO-4, conforme tabela 7, sendo este um indicativo da diferença nas distribuições de poros.

Em relação às amostras MgO-5 e MgO-6 percebe-se uma não similaridade entre as curvas de distribuição. Os diâmetros médios de poros são 141 Å e 130 Å (tabela 7), respectivamente. O volume total de poros do MgO-6 é superior ao MgO-5, conforme tabela 7, sendo este um indicativo da diferença nas distribuições de poros.

As amostras MgO-7 e MgO-8 possuem perfis próximos, porém a amostra MgO-8 apresenta uma quantidade maior de diâmetro de poros acima de 100 Å. Desta forma, o volume total de poros do MgO-8 é superior ao MgO-7, conforme tabela 7, sendo esse um indicativo da diferença nas distribuições de poros.

O óxido de magnésio comercial apresenta diâmetro médio de poros de 68 Å, ou seja, inferior às outras amostras. O volume total de poros é também inferior a todas as outras amostras com exceção do MgO-7 e MgO-5, conforme tabela 7, uma vez que é um indicativo da diferença nas distribuições de poros entre todas as amostras apresentadas.

Os resultados (tabela 7, Figura 2 e 3) indicam que as propriedades texturais de óxidos de magnésios são fortemente influenciadas pelos métodos de preparação e temperatura empregados.

4.1.1.2 Propriedades básicas

A atividade de um catalisador pode ser correlacionada com o número e força dos sítios básicos. Dióxido de carbono foi utilizado para medir a basicidade dos materiais catalíticos pela dessorção termoprogramada de CO₂ (TPD-CO₂). No entanto, o valor da dessorção do CO₂ não reflete uma basicidade quantitativa real do catalisador, mas fornece uma medida comparativa comum da basicidade entre vários catalisadores⁴⁶, ou seja, comparativos de vários catalisadores são necessários. Mesmo quando se pode obter quantitativamente o número de sítios básicos o que se obtém é uma medida relativa para uma comparação da basicidade entre os catalisadores.⁴⁶

Para facilitar a discussão, obtêm-se no TPD-CO₂ picos de dessorção de CO₂, à medida que ocorre um aumento gradativo da temperatura. Estes picos de dessorção podem ser divididos em três grupos: fracos (dessorção de CO₂ entre 20 °C e 160 °C), médios (dessorção de CO₂ entre 160 °C e 400 °C) e fortes (dessorção de CO₂ acima de 400 °C)⁵⁴.

Na Figura 4, pode-se observar a quantidade de CO₂ total dessorvida mediante análise de TPD-CO₂ para cada óxido de magnésio preparado. A intensidade dos picos relaciona-se com a quantidade de CO₂ dessorvida; portanto, uma maior área do pico de dessorção de CO₂ corresponde a uma maior quantidade de sítios básicos. Por outro lado, picos de menor intensidade de dessorção de CO₂ apresentam um número menor de sítios básicos. A determinação das áreas foi realizada mediante o programa *OriginPro 7.5*.

Conforme Figura 4 a amostra que apresentou maior área de CO₂ dessorvido foi a MgO-3, logo isto está relacionado a maior quantidade de sítios básicos dentre todas as amostras. Já a amostra que apresentou a menor área de CO₂ dessorvido foi a amostra MgO-7 o que acarreta numa menor quantidade de sítios básicos. Observa-se também a presença de quatro regiões que expressa diferentes comportamentos. Na primeira região (MgO-1 e MgO-2) a diferença entre as temperaturas de calcinação dos materiais catalíticos não proporcionou significativa modificação na quantidade de CO₂ dessorvido. Já na segunda região (MgO-3 e MgO-4) têm-se uma grande diminuição na quantidade de CO₂ com a diminuição da temperatura de calcinação. A terceira região (MgO-5 e MgO-6) mostra um pequeno aumento na quantidade de CO₂ dessorvido ao diminuir a temperatura de calcinação. Na região quatro

(MgO-7 e MgO-8) é apresentado um médio aumento na quantidade de CO_2 desorvido ao se diminuir a temperatura de calcinação.

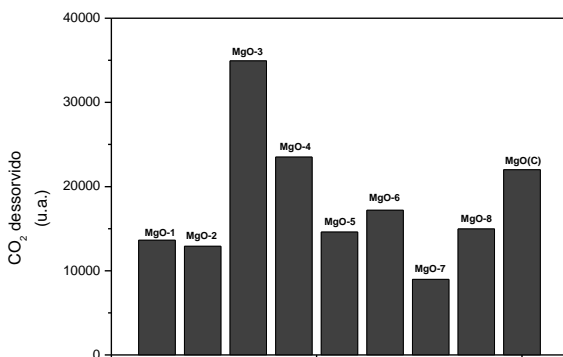


Figura 4. Quantidade de CO_2 total desorvida mediante análise de TPD- CO_2 .

4.1.1.3 Difração de raios-X

As fases cristalinas presentes nos materiais catalíticos após o processo de calcinação foram identificadas por difração de raios-x conforme Figura 5.

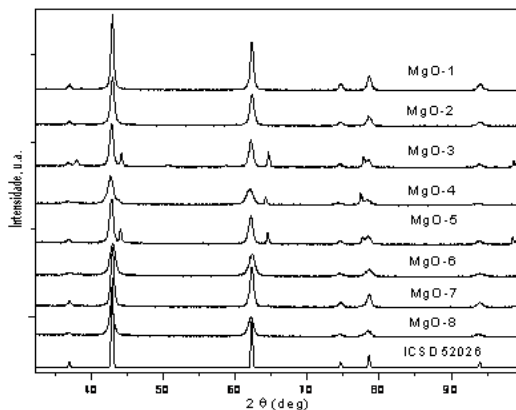


Figura 5. Difratoogramas de raio-x dos materiais catalíticos.

Com o auxílio do padrão de difração (ICSD 52026), que é um óxido de magnésio padrão, ocorreu sobreposição entre os principais picos de óxido de magnésio.

Pelos difratogramas obtidos pode-se observar que todos os materiais são de cristalinidade alta devido à presença de picos não alargados e de média e alta definição. Verifica-se, também, que com o aumento da temperatura ocorre um aumento na intensidade e redução da largura, a meia altura, dos picos de difração de raios-X. Os picos de difração localizados nas posições angulares próximas de 44 e 64° nos difratogramas dos catalisadores MgO-3, MgO-4, MgO-5, podem ser atribuídos a influência do porta amostra.

Neste sentido para identificar precisamente os picos angulares próximos a 44 e 64° foi realizado análise de raios-x *in situ* para o catalisador MgO-3 conforme Figura 6. Esta análise consiste no aquecimento da amostra de 31°C até 600°C (atmosfera oxidante) com obtenção dos difratogramas a cada intervalo de 104 minutos. Desta forma pode-se verificar a presença de picos em baixas temperaturas e sua inexistência em altas temperaturas caso a amostra tenha adsorvido algo em sua superfície. Conforme mostra a Figura 6 tem-se picos de difração referentes a óxidos de magnésio (fase periclase) e também os picos na posição de 44° e 64°, ou seja, os mesmos encontrados na Figura 5. Entretanto, o porta amostra utilizado foi o *Incomel* que possui em sua composição Ferro, Cromo e Alumínio. Este porta amostra apresenta pico de difração na posição 44° (Figura 6) que é a mesma do pico não identificado nos catalisadores. Desta forma não se pôde qualificar exatamente qual a natureza dos picos.

Em seguida, foi então realizada difração de raios-X com um porta amostra que não emite, ou seja, não apresenta picos de difração nas análises. As fases cristalinas presentes no MgO-3 foram identificadas por difração de raios-x conforme Figura 7. Como se pode verificar são observados apenas as fases cristalinas referentes ao óxido de magnésio sendo que os picos nas posições 44° e 64° não estão presentes o que infere-se na influência do porta amostra nas Figuras 5 e 6.

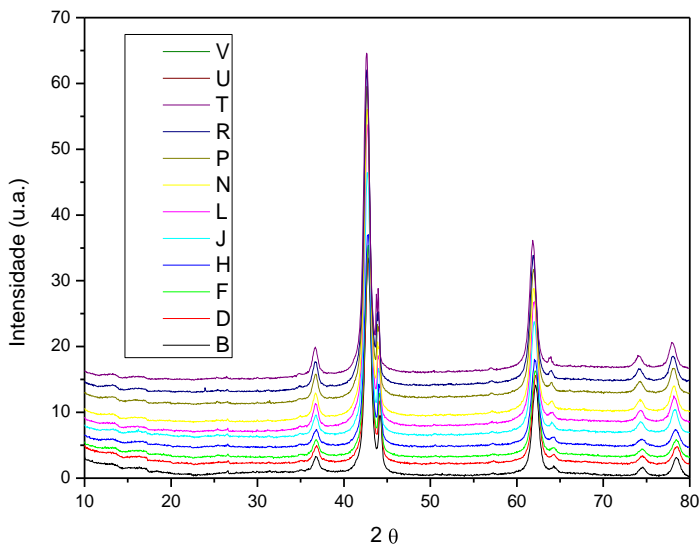


Figura 6. Difratoograma de raios-x *in situ* do catalisador MgO-3. Difratoogramas: B - 31°C; D - 100°C; F - 151°C; H - 200°C; J - 300°C; L - 350°C; N - 400°C; P - 450°C; R - 500°C; T - 600 °C; V - 21°C (porta amostra).

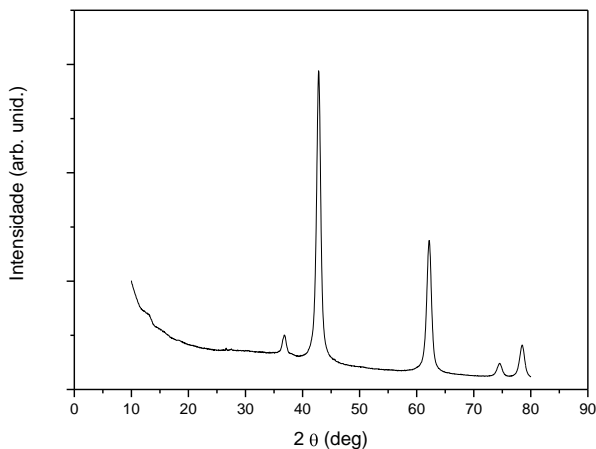


Figura 7. Difratoograma de raios-x do catalisador MgO-3 condicionado em porta amostra que não emite durante a análise.

Para verificar a influência da temperatura de calcinação no tamanho dos cristalitos, utilizou-se a Equação de Scherrer. Na tabela 8,

têm-se os valores de área superficial e tamanhos de cristalitos obtidos para os materiais catalíticos, tais valores encontraram-se entre 150 e 318 Å, ou seja, partículas nanométricas. No entanto, o maior valor encontrado foi para os catalisadores obtidos pelos métodos dos precursores poliméricos e precipitação de hidróxidos, 318 Å e 302 Å, respectivamente. Os valores de área superficial mostram decréscimo em função do aumento do tamanho do cristalito, decorrente do tratamento térmico imposto, ou seja, o aumento da temperatura de calcinação promoveu o processo de sinterização que acarreta no acréscimo do tamanho da partícula⁹⁵.

Entretanto, para as amostras MgO-3 e MgO-4 provenientes do método de complexação metal-quitosana, o aumento da temperatura de calcinação proporcionou um tamanho de cristalitos maiores mas uma não alteração na área superficial. O maior tamanho de cristalito para o material calcinado na temperatura superior (700 °C) não diminui significativamente o valor da área superficial devido ao grande volume de poros (tabela 8) apresentado por esta amostra quando comparada a todas as outras.

Tabela 8. Valores de área superficial e tamanho do cristalito dos materiais catalíticos.

Catalisadores	S_{BET} (m²g⁻¹)^a	Tamanho do cristalito (Å)
MgO-1	56	318
MgO-2	106	152
MgO-3	56	233
MgO-4	54	150
MgO-5	40	230
MgO-6	89	150
MgO-7	43	302
MgO-8	54	185

^a área superficial.

4.1.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras preparadas pelos diversos métodos de preparação estão apresentadas na Figura 8.

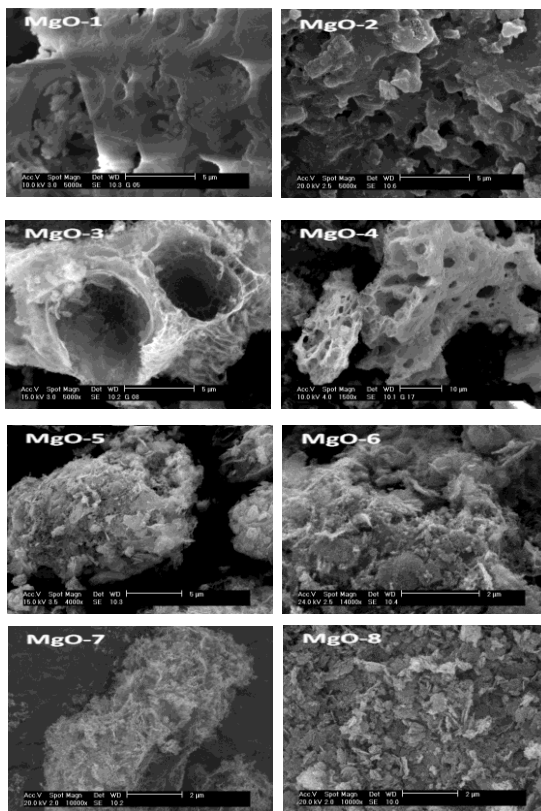


Figura 8. Micrografias de MEV para os diferentes catalisadores preparados, sendo: (a)MgO-1 método dos precursores poliméricos calcinado em 700 °C; (b)MgO-2 precursores poliméricos calcinado em 550 °C; (c)MgO-3 complexação metal-quitosana calcinado em 700 °C; (d)MgO-4 complexação metal-quitosana calcinado em 550 °C; (e)MgO-5 hidratação de óxido comercial calcinado em 700 °C; (f)MgO-6 hidratação de óxido comercial calcinado em 550 °C; (g)MgO-7 precipitação de hidróxidos calcinado em 700 °C; (h) MgO-8 precipitação de hidróxidos calcinado em 550 °C.

As amostras preparadas pelo método dos precursores poliméricos (MgO-1 e MgO-2) apresentaram um formato mais compacto das partículas e um material menos poroso quando comparado ao método de complexação metal-quitosana (MgO-3 e MgO-4).

Já as amostras preparadas pelo método de complexação metal-quitosana apresentam um aspecto esponjoso, sugerindo valores mais

elevados quanto ao volume de poros e o diâmetros de poros, confirmados pelas medidas de adsorção física de N_2 (tabela 7). Essa visível diferença nas morfologias dos materiais é o resultado da eliminação do material orgânico precursor, devido ao tratamento térmico, a qual abre canais por meio da matriz catalítica levando a estrutura a ter um aspecto esponjoso (poroso). Vale salientar que apesar de a estrutura do poro contribuir para a área superficial, ele deve ser visto como um fator separado, pois, devido às técnicas de preparação do catalisador, o diâmetro de poros pode ser de tal forma que parte da superfície do catalisador se torne inacessível às moléculas de grande diâmetro.¹

Nas amostras MgO-5 a MgO-8, assim como na amostra comercial verifica-se que o tamanho de partículas é bastante pequeno e com formas irregulares.

4.1.1.5 Análises químicas

Análises químicas foram realizadas na tentativa de identificar possíveis impurezas nos materiais catalíticos calcinados. No entanto, como se pode verificar na Figura 9 foram encontrados apenas magnésio, oxigênio e ouro, sendo este proveniente da cobertura de ouro do preparo da amostra necessária para análise no equipamento. Estas análises foram realizadas mediante microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de Raios-X.

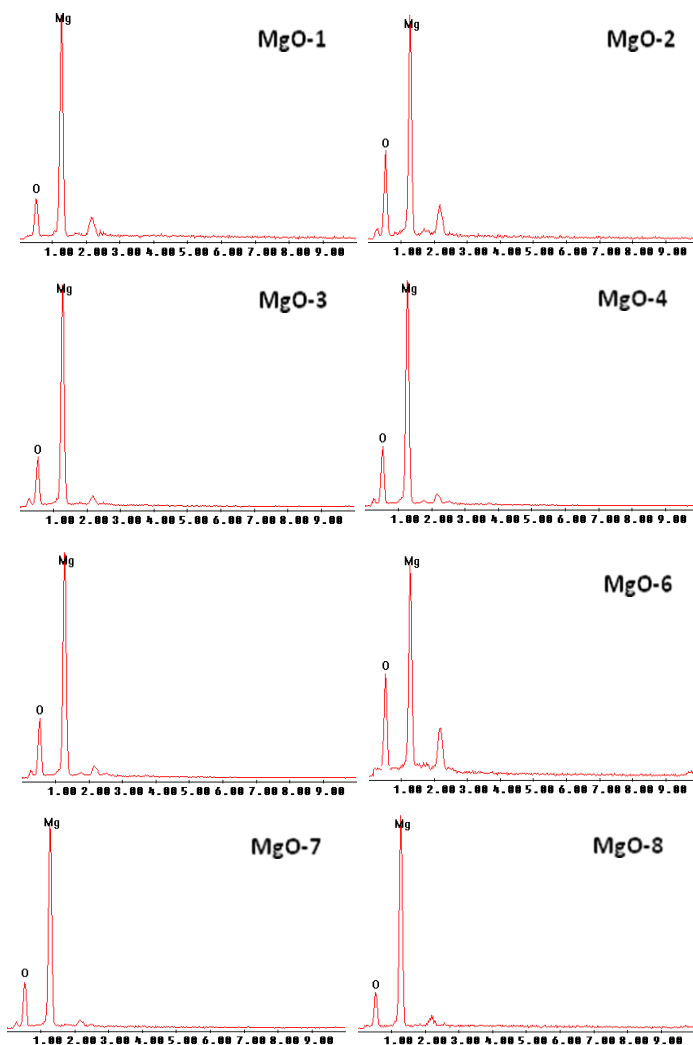


Figura 9. Análises químicas dos materiais catalíticos.

4.1.2 Testes Catalíticos

Os resultados obtidos dos testes catalíticos (%FAEEs) estão expressos na Figura 10. Como se pode observar, os materiais catalíticos são ativos, formando FAEEs (ésteres etílicos de ácidos graxos) com porcentagens entre 30 e 92%.

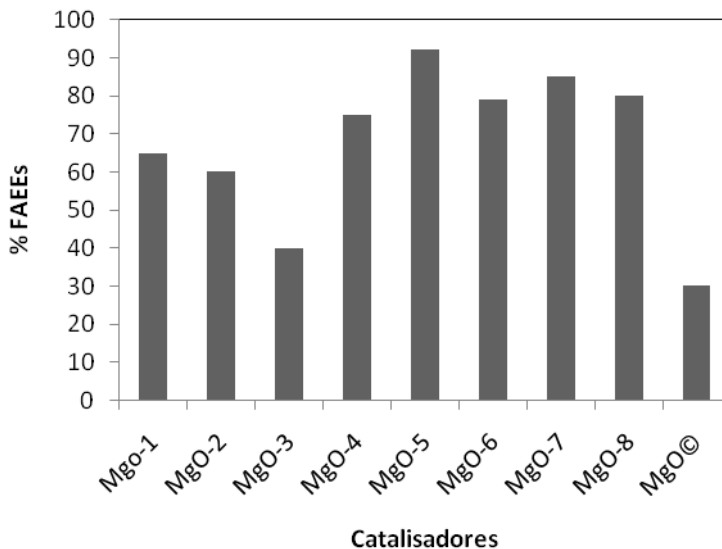


Figura 10: Rendimentos em ésteres etílicos (%FAEEs) na reação de transesterificação etílica do óleo de soja na presença dos catalisadores de óxido de magnésio obtidos pelos diferentes métodos de preparado.

Condições reacionais: razão molar etanol/óleo/catalisador: 600/100/5;
150°/3h.

O catalisador MgO-5 foi o que apresentou mais atividade catalítica, 92% em ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEEs). O catalisador menos ativo foi o óxido de magnésio comercial (MgO(C)) que mostrou um rendimento de 30% em FAEEs. Baseado nos resultados apresentados na Figura 10, pode-se ainda expressar a atividade catalítica na seguinte sequência: MgO-5> MgO-7> MgO-8> MgO-6> MgO-4> MgO-1> MgO-2> MgO-3> MgO(C).

As correlações entre os resultados catalíticos (%FAEEs) e quantidade total CO_2 dessorvido (quantidade de sítios básicos) dos catalisadores são apresentados na Figura 11. Sabe-se que quanto maior a quantidade de CO_2 dessorvido maior é a quantidade de sítios básicos presentes do catalisador.⁵⁸ A quantidade de CO_2 dessorvida total refere-se à quantidade total de CO_2 obtida no intervalo de temperatura (100 °C a 800 °C) que foram submetidas às análises de TPD- CO_2 .

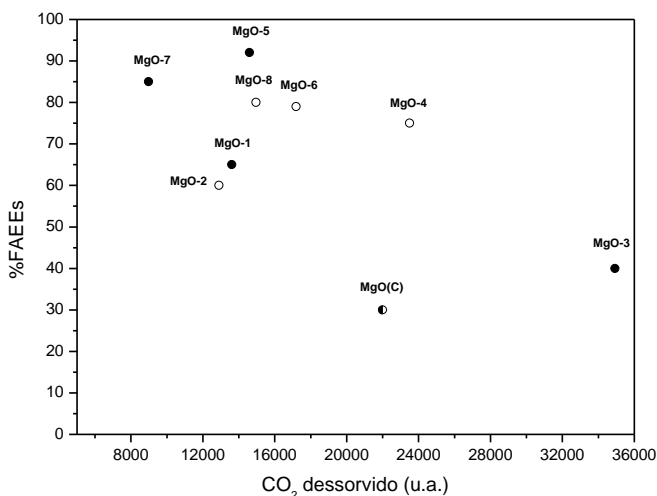


Figura 11. Correlação entre a conversão em FAEEs e quantidade CO_2 dessorvido total entre 100 °C e 800 °C. Símbolos fechados 700 °C, símbolos abertos 550 °C.

Na Figura 11, pode-se perceber que o catalisador MgO-3 apresenta o maior número de sítios básicos total mas a conversão em FAEEs é significativamente menor que os catalisadores com menor número de sítios básicos totais, com exceção do óxido comercial. Isso acarreta em uma não correlação entre quantidade de sítios básicos e %FAEEs.

Detalhadamente para melhor entendimento da natureza dos sítios básicos envolvidos, fez-se a correlação entre a conversão em FAEEs e a dessorção de CO_2 , em temperatura, entre 160 °C e 400 °C e acima de 400 °C, Figuras 12 e 13, respectivamente. A força dos sítios básicos aumenta conforme o aumento da temperatura no perfil de TPD- CO_2 .⁵⁴

Vale lembrar que picos de dessorção de CO_2 que aparecem entre 160°C e 400°C são provenientes de sítios básicos de força média e acima de 400°C de sítios básicos fortes⁵⁴.

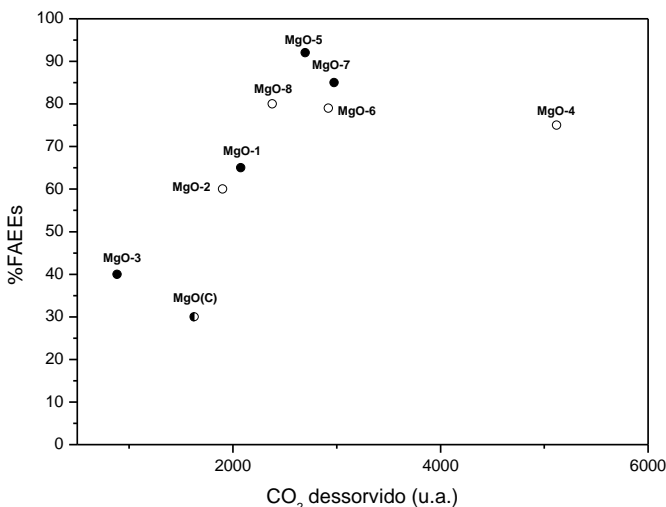


Figura 12. Correlação entre a conversão em FAEs e a quantidade CO_2 dessorvido acima 400°C . Símbolos fechados 700°C , símbolos abertos 550°C .

Na Figura 12, pode-se observar a contribuição dos sítios básicos fortes na %FAEEs. Os menores rendimentos em FAEs (MgO-3 e MgO (C)) estão na região do gráfico com maiores quantidades de CO_2 dessorvidos, ou seja, os menores rendimentos estão associados a maior quantidade de sítios básicos fortes. Sítios fortes podem favorecer algumas reações paralelas como, por exemplo, reações de saponificação¹⁰⁵, e então formar subprodutos diminuindo, desta forma, o rendimento em %FAEEs.

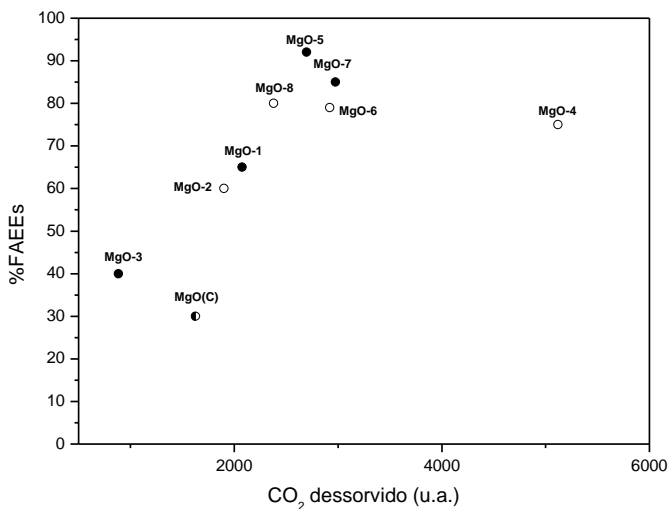


Figura 13. Correlação entre a conversão em FAEEs e a quantidade CO₂ desorvido entre 160 °C e 400 °C. Símbolos fechados 700 °C, símbolos abertos 550 °C.

Na Figura 13 nota-se que o material catalítico obtido pelo método de complexação metal-quitosana e calcinado a 550 °C (MgO-4) apresenta uma quantidade de CO₂ desorvido correspondente a sítios médios superior aos demais materiais mas que também proporciona uma excelente conversão em ésteres etílicos de ácidos graxos (75% FAEEs). Os catalisadores MgO(C) e MgO(3) possuem menores quantidades de CO₂ desorvidos (sítios catalíticos de natureza média) em relação aos demais catalisadores, mas maiores quantidade de sítios fortes como apresentado na Figura 10, acarretando nos menores rendimentos em %FAEEs. Isso pode comprovar a importância dos sítios catalíticos de força média para a condução da reação proposta.

Os resultados aqui apresentados mostram-se consistentes com os descritos na literatura,^{46, 54, 63-64, 82} pois o MgO apresenta características básicas suficientes para catalisar a reação proposta.

Henriques e colaboradores também revelam que o MgO, assim como óxidos mistos, são eficientes catalisadores para a transesterificação de óleos vegetais⁸³. No entanto, seu estudo foi realizado com metanol proporcionando um rendimento de ésteres metílicos maiores que 60% a 130 °C e por 7h de reação. Na literatura,

altos rendimentos com o uso de catalisadores heterogêneos estão normalmente associados com reações realizadas em temperaturas entre 170 e 220 °C.⁵ Entretanto, um recente artigo publicado na *Green Chemistry* mostrou que MgO nanocristalinos podem ser eficientes catalisadores para a reação de transesterificação metílica de óleos vegetais em baixas temperaturas (70 °C)⁵⁴.

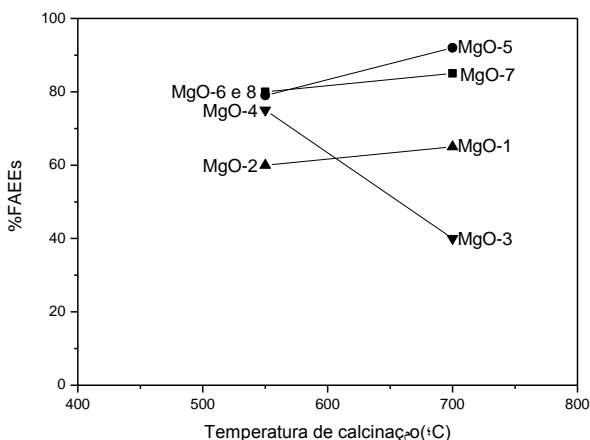


Figura 14. Atividade *versus* temperatura de calcinação dos materiais catalíticos.

Tanabe e colaboradores mostram que tanto a basicidade como a força básica de óxidos de magnésio variam com a temperatura de calcinação⁶¹. Desta forma, a atividade catalítica do MgO pode ser significativamente afetada pela temperatura de calcinação. Este fato está relacionado à basicidade do MgO em maiores e menores temperaturas de calcinação.

Para as duas temperaturas de calcinação propostas neste trabalho (550 °C e 700 °C), verificou-se (Figura 14) um aumento na conversão de ésteres etílicos de ácidos graxos (%FAEEs) para os catalisadores calcinados a 700 °C, com exceção do método de complexação metal-quitosana. Vale mencionar que as temperaturas de calcinação empregadas proporcionaram diferentes comportamentos em relação a quantidade de sítios básicos (quantidade de CO₂ desorvido) conforme discussão realizada com auxílio da Figura 4. A desorção de CO₂ nas temperaturas acima de 400 °C também mostrou diferentes

comportamentos (Figura 10). Neste mesmo âmbito a dessorção ocorrida entre 160 °C e 400 °C proporcionou maior quantidade de sítios básicos para as amostras calcinadas a 700 °C referentes aos métodos de preparação dos precursores poliméricos e hidratação de óxidos comerciais, e maior quantidade de sítios básicos para as amostras preparadas pelo método de complexação metal-quitosana e precipitação de hidróxidos calcinadas a 550 °C. Estes fatos podem estar relacionados a mudanças físico-químicas na estrutura do MgO durante o processo de calcinação.

Apesar destas informações, vale salientar que a atividade catalítica não se atribui a quantidade de sítios básicos ou características isoladas, mas a efeitos combinados. Pode-se obter, por exemplo, uma quantidade de sítios básicos ideal; no entanto, além deste é necessário que o diâmetro de poros do catalisador se torne acessível às moléculas de reagentes¹.

Sabe-se que para um dado catalisador, quanto maior for a superfície disponível para os reagentes, melhor será a conversão dos reagentes. Poucos catalisadores sintéticos ou naturais têm superfícies homogêneas, no sentido de que todos os sítios catalíticos são iguais e a mesma quantidade de energia é trocada entre cada molécula do reagente e do sítio catalítico. Se este catalisador teórico pudesse ser preparado, então sua atividade seria diretamente proporcional à área da superfície exposta do material catalítico¹. No entanto, apesar de normalmente os catalisadores apresentarem uma heterogeneidade, ou seja, não possuírem superfícies homogêneas, a Figura 15 faz uma tentativa de correlação entre a %FAEEs e a área superficial dos materiais catalíticos em questão.

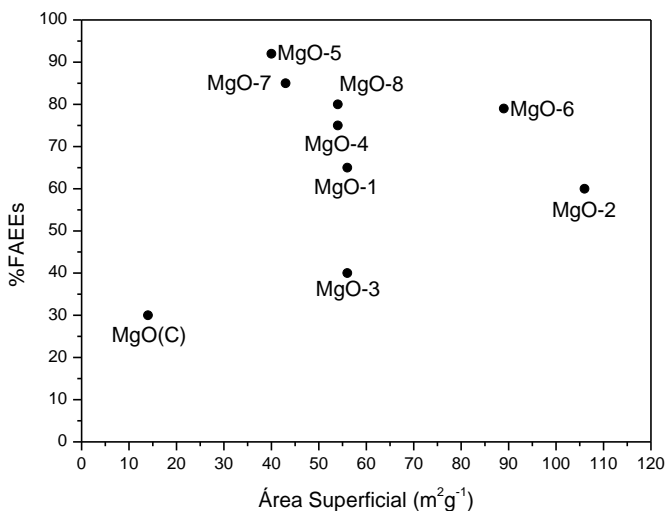


Figura 15. Correlação entre a %FAEEs e área superficial dos catalisadores.

Na Figura 15, observa-se que todos os catalisadores apresentaram atividade catalítica para as áreas superficiais entre $14 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $106 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ obtidas pelos diversos métodos de preparação empregados; no entanto, ocorre uma não correlação entre área superficial e atividade catalítica. Isso confirma que a atividade catalítica não depende de características isoladas, mas dos efeitos combinados.

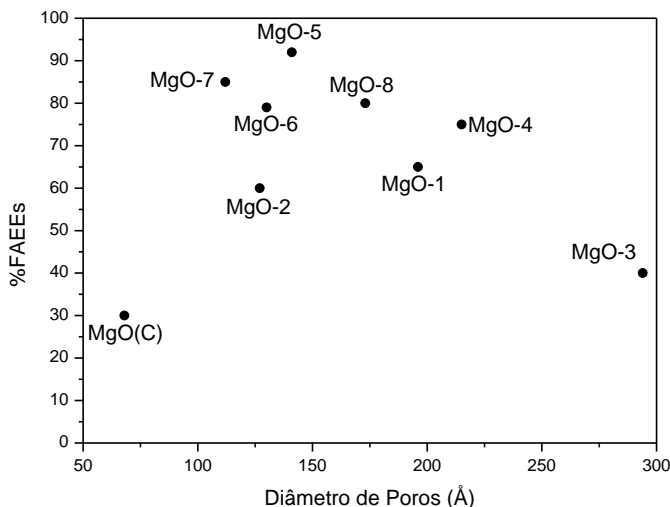


Figura 16. Correlação entre a %FAEEs e diâmetro médio de poros dos catalisadores.

Ao se apresentar na Figura 16 a correlação entre diâmetro de poros e atividade catalítica, conclui-se que o diâmetro médio de poros obtido para cada material catalítico permite a difusão das moléculas dos reagentes na estrutura interna do poro, uma vez que o diâmetro cinético da molécula dos triglicerídeos⁸¹ é de 20 Å a 40 Å, já para o menor e maior diâmetro de poros ocorrem os menores rendimentos em %FAEEs. Provavelmente aliadas a outras características dos materiais catalíticos, conclui-se que um diâmetro de poros muito grande pode proporcionar uma passagem direta da molécula do reagente pelo sítio catalítico oferecendo, assim, uma não interação e condução não efetiva da reação.

A correlação entre propriedades texturais e %FAEEs apresentadas, nas Figuras 15 e 16, é de difícil aferição, pois os materiais catalíticos não possuem o mesmo caráter básico e a mesma natureza dos sítios básicos. Para aferirmos de melhor forma a correlação entre propriedades texturais, propriedades básicas e %FAEEs têm-se no estudo seguinte (item 4.2) óxidos de magnésio obtidos pelo mesmo método de preparo e mesma temperatura de calcinação variando-se apenas as razões molares dos precursores utilizados.

4.2 DESIGN DE POROS EM CATALISADORES DO TIPO ÓXIDO DE MAGNÉSIO OBTIDOS PELO MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA

As propriedades físicas, como área superficial, volume de poros e diâmetro de poros de um catalisador heterogêneo constituem parâmetros importantes que afetam a sua performance.

Mais especificamente o estudo do tamanho de poros e sua distribuição em catalisadores heterogêneos são de extrema importância, pois uma predição perfeita entre diâmetro ideal da partícula do reagente e diâmetro do poro do catalisador pode melhorar a atividade e seletividade catalítica¹. Desta forma, foram estudados óxidos de magnésio obtidos pelo método de complexação metal-quitosana com diferentes razões molares de magnésio e quitosana para, então, verificar o efeito destes nas propriedades físico-químicas e catalíticas desses materiais, visto que as razões molares quitosana:Mg empregadas foram de 1.5:2.0 (MgO-4), 3.0:2.0 (MgO-9) e 4.5:2.0 (MgO-10) obtendo-se dessa forma três materiais catalíticos. Vale salientar que a razão molar estequiométrica quitosana:Mg é de 1.5:2.0 (MgO-4).

Ademais, o óxido de magnésio calcinado a 550 °C com a razão molar magnésio/quitosana de 1.5:2.0 (MgO-4) foi estudado no capítulo anterior. Este catalisador apresentou resultados interessantes e desta forma motivou o prosseguimento dos estudos.

Também, a utilização de polímeros orgânicos na obtenção de materiais finamente divididos pode proporcionar características interessantes às amostras. Sendo assim a quitosana ($C_6H_{11}O_4N$)_n, um biopolímero derivado da quitina por uma reação de hidrólise (desacetilação), possui conhecida habilidade para formar complexos devido à presença de grupos aminas e hidroxilas da unidade 2-amino-2desoxi-D-glicose⁸⁴⁻⁸⁶. Após a complexação com o cátion metálico e a formação do composto metal-polímero em meio básico, é feito um tratamento térmico para obtenção da fase cristalina desejada. Neste tratamento térmico o biopolímero é o principal responsável pelo desenvolvimento de poros no material devido à eliminação da sua matéria orgânica.

4.2.1 Caracterização físico-química dos catalisadores

4.2.1.1 Infravermelho

Os espectros de infravermelho da quitosana e do compósito magnésio-quitosana, antes da etapa de calcinação, (Figura 17), fornecem informações interessantes sobre os grupamentos funcionais que participam na interação magnésio ou hidróxido de magnésio e o biopolímero num estágio intermediário do processo de síntese do extrudado de óxido de magnésio.

Os grupamentos hidroxila de alcoóis livres não associados possuem estiramentos O-H em forma de uma banda aguda em 3620 cm^{-1} , enquanto nas associações poliméricas o grupamento hidroxila absorve em forma de uma banda arredondada próximo a 3400 cm^{-1} .⁸⁵ As bandas na região de 3440 cm^{-1} nos dois espectros, estão associadas aos estiramentos dos grupos OH e N-H do biopolímero quitosana, uma vez que não houve deslocamento em relação ao número de ondas indicando que as interações intermoleculares por ligações de hidrogênio do biopolímero foram mantidas. As bandas na região entre 3440 cm^{-1} e 3250 cm^{-1} no espectro da quitosana se devem aos estiramentos O-H e N-H que normalmente estão sobrepostos¹⁰³. Estas bandas têm menor intensidade no compósito metal-quitosana devido às interações com o magnésio.

Já a diminuição da intensidade da banda no espectro do compósito magnésio-quitosana deve-se a interação do biopolímero com o magnésio mediante oxigênio da hidroxila, assim como, grupamentos amina ligados ao anel glicosídico. A redução de bandas em 1650 e 1600 cm^{-1} está relacionada com a interação do magnésio com os grupamentos C=O (carbonila) provenientes de resíduos de quitina parcialmente desacetilada, assim como, dos grupamentos aminas. Devido a esta incompleta desatilação da quitina (90%) a banda em 1380 cm^{-1} é atribuída à deformação C-H do grupo CH_3 que está associado aos poucos grupos acetamidas ainda presentes na cadeia polimérica⁸⁴.

Os espectros indicam, portanto uma modificação em determinadas regiões características de grupos funcionais do biopolímero susceptíveis a interação com o magnésio. Esta estrutura semicristalina se deve a parte cristalina, mas também amorfa da quitosana⁸⁶.

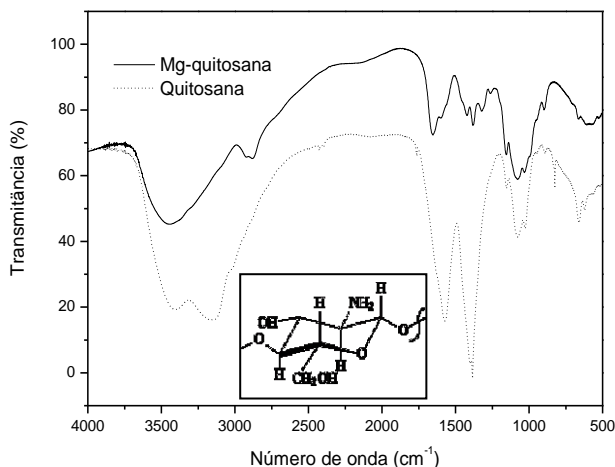


Figura 17. Espectro da quitosana pura e do compósito Mg-quitosana antes da etapa de calcinação. No detalhe a estrutura da quitosana.

4.2.1.2 Análise termogravimétrica

O processo de calcinação do material catalítico pode ser acompanhado por análise termogravimétrica, do qual se obtêm informações das temperaturas nas quais o material precursor, utilizado na preparação do catalisador, pode ser totalmente eliminado. Os perfis obtidos das curvas de perda de massa em função da temperatura dos materiais não calcinados estão apresentados na Figura 18, inclusive da quitosana.

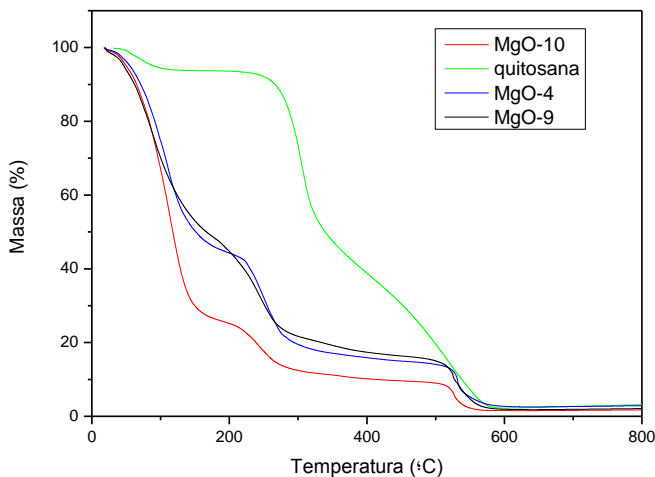


Figura 18. Análises termogravimétricas (TGA) das amostras antes da etapa de calcinação.

As análises termogravimétricas mostram que a eliminação do material residual é dependente da composição da amostra. Em temperaturas superiores a 50 °C, a perda de massa para as amostras contendo magnésio é superior para a amostra com a maior razão molar quitosana:magnésio. Desta forma, a presença de magnésio promove a eliminação de materiais carbonáceos em temperaturas inferiores. Ao se levar em consideração as razões molares quitosana:magnésio estudadas, nota-se que para a maior razão molar (MgO-10) a perda de massa é superior em relação às amostras com menores razões molares quitosana:magnésio.

O perfil da curva de TGA das amostras com magnésio sugere uma temperatura de 550 °C para a eliminação total do material orgânico residual e obtenção do óxido de magnésio; portanto, baseado neste resultado a calcinação foi realizada a 550 °C por 4h.

4.2.1.3 Propriedades texturais

Os valores de área superficial específica, volume de poros e diâmetros de poros dos materiais catalíticos estão apresentados na

Tabela 9. Para fins comparativos encontram-se também o valor obtido para a amostra comercial (MgO(C)).

Tabela 9. Caracterização dos materiais catalíticos através da adsorção física de N₂.

Catalisador	S _{BET} (m ² g ⁻¹) ^a	V _{BJH} (cm ³ g ⁻¹) ^b	DP (Å) ^c
MgO -4	54	0.292	215
MgO -9	88	0.339	154
MgO -10	72	0.284	158
MgO(C)	14	0.177	68

^a área superficial, ^b volume de poro, ^c diâmetro do poro.

Os valores de área superficial específica, volume de poros e os diâmetros médios de poros para os materiais catalíticos sintetizados são elevados, se comparados ao material comercial. A amostra com razão molar quitosana:magnésio de 3.0:2.0 (MgO-9) apresentou o maior valor de área superficial específica dentre todas, 88 m²g⁻¹. O acréscimo gradativo da quitosana na razão molar não mostrou uma correlação linear com as propriedades texturais e o diâmetro de poros não se modificou consideravelmente entre MgO-9 e MgO-10.

Pode-se observar que o método de síntese empregado e o efeito de diferentes razões molares quitosana:magnésio possibilitaram a obtenção de materiais com melhores propriedades texturais que o obtido para o óxido comercial, indicando que o método de síntese empregado foi promissor para obtenção de catalisadores do tipo óxido de magnésio. A análise termogravimétrica por si só (item 4.2.1.2) não é uma técnica muito reveladora e como têm-se indicações de diferentes sítios básicos e intensidades presentes nos materiais catalíticos fazer-se-á uso de outra técnica, conforme a seguir, para obter-se maiores detalhes.

4.2.1.4 Análise termogravimétrica acoplada com espectrômetro de massas

As análises de TGA-MS estão apresentadas nas Figuras 19, 20 e 21. A Figura 19 representa a perda de massa dos catalisadores; já, as Figuras 20 e 21 representam a evolução térmica de CO₂ (m/z = 44) e H₂O (m/z = 18), respectivamente.

A Figura 17 mostra duas perdas de massa, em 120 °C correspondente a água de hidratação como confirmado na Figura 19, e

outra entre 300 °C e 400 °C. Esta perda de massa foi melhor evidenciada devido às análises com espectrômetro de massas. Considerando o CO₂, observa-se uma dessorção em 380 °C para o MgO(C), MgO-4 e MgO-9 enquanto para o MgO-10 a dessorção CO₂ aparece antes (330 °C), que indica que o MgO-10 possui sítios básicos mais fracos do que os outros (Figura 20).

Na Figura 21 observam-se, também, picos de dessorção de H₂O na mesma temperatura do CO₂ para todos os sólidos. Esta dessorção de CO₂ e H₂O na mesma temperatura prova que a natureza dos sítios básicos são hidrogenocarbonatos. O maior pico de dessorção de H₂O ocorre com o MgO(C) que corresponde aos grupos hidroxilas.

Na maior temperatura, MgO(C) exhibe dois outros picos de dessorção de CO₂; um em 450 °C correspondendo a sítios básicos médios e outro em 600 °C correspondente a sítios básicos fortes. Nessas duas últimas temperaturas, a dessorção de CO₂ aparece, sem perda de água, indicando que as naturezas dos sítios adsorvidos são de carbonatos.

Nenhum dos catalisadores preparados com quitosana (MgO-4, MgO-9 e MgO-10) exibem sítios de adsorção tipo carbonatos, mas somente hidrogenocarbonatos, que é realmente incomum para catalisadores do tipo óxido de magnésio. Desta forma, estes materiais são interessantes para conduzir reações que necessitam de basicidade moderadas. Além disso, a ausência de sítios básicos fortes podem impedir reações paralelas e consequentemente a formação de sub-^{19,25,105}produtos.

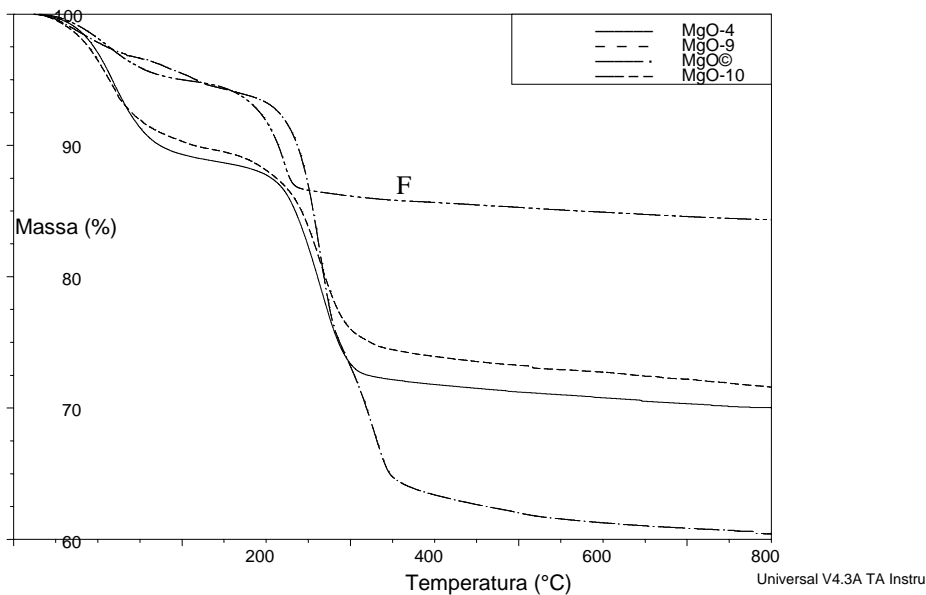


Figura 19. Análises termogravimétricas (TGA) dos materiais catalíticos obtidos pelo método de complexação metal-quitosana (MgO-4, MgO-9 e MgO-10), e um óxido comercial (MgO(C)).

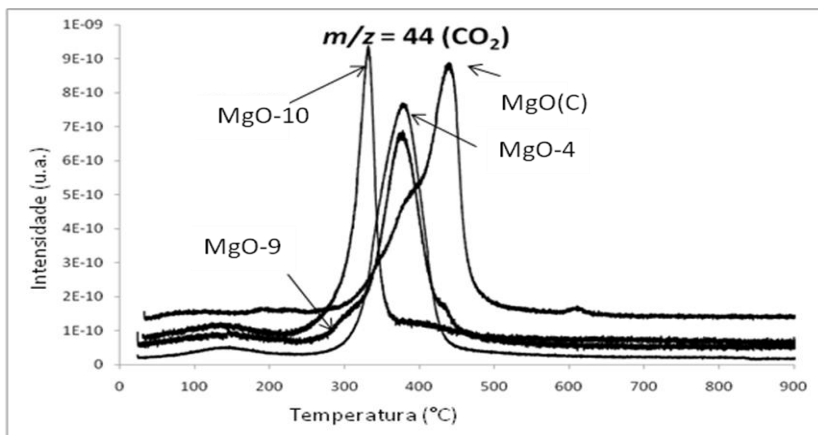


Figura 20. Análises de TGA-MS: $m/z = 44$ (CO_2) do MgO(C), MgO-4, MgO-9 e MgO-10.

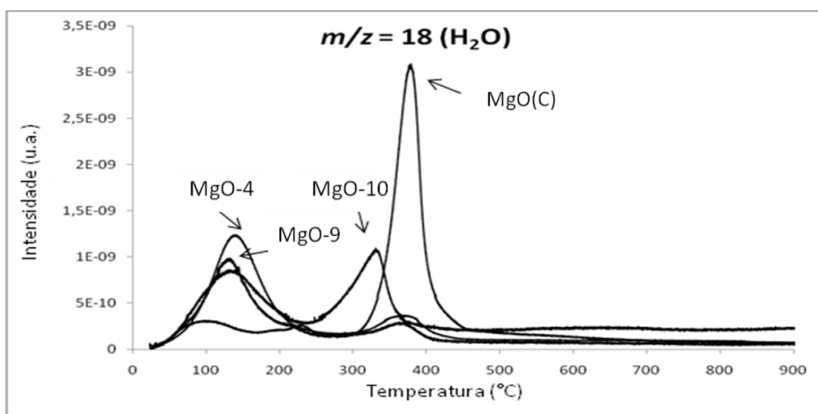


Figura 21. Análises de TGA-MS: $m/z = 18$ (H_2O) do MgO(C), MgO-4, MgO-9 e MgO-10.

4.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais catalíticos preparados pelo método de complexação metal-quitosana estão apresentadas na Figura 22. O biopolímero é o principal responsável pelo desenvolvimento de poros nas amostras após calcinação e eliminação da sua matéria orgânica. O aumento da razão molar quitosana:magnésio proporcionou materiais mais compactos, ou seja, com uma menor porosidade o que é comprovado na tabela 9 pelo decréscimo do diâmetro de poros.

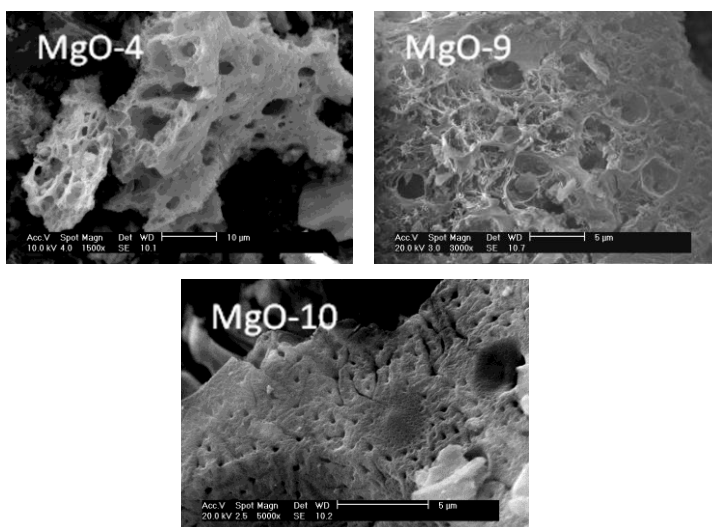


Figura 22. Micrografias de MEV das amostras obtidas pelo método de complexação metal-quitosana.

4.2.1.6 Análises químicas

A análise química foi realizada na tentativa de identificar possíveis impurezas nos materiais catalíticos calcinados. Pode-se verificar na Figura 23 a presença de magnésio, oxigênio e ouro. Sendo este último proveniente da cobertura de ouro a qual foram submetidas às amostras para análise no equipamento.

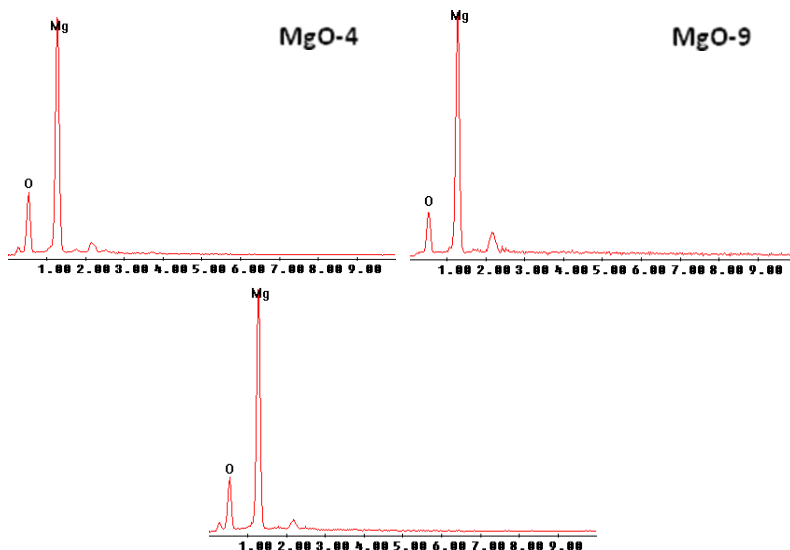


Figura 23. Análises químicas dos materiais catalíticos.

4.2.2 Testes catalíticos:

Os resultados obtidos dos testes catalíticos (%FAEEs) estão expressos na tabela 10. Como se pode observar, os materiais catalíticos são ativos, formando FAEEs (ésteres etílicos de ácidos graxos) com porcentagens entre 8 e 75%.

Tabela 10: Rendimentos em ésteres etílicos (%FAEEs) na reação de transesterificação etílica do óleo de soja na presença dos catalisadores de óxido de magnésio obtidos pelo método de complexação metal-quitosana e óxido de magnésio comercial. Condições reacionais: razão molar etanol/óleo/catalisador 600:100:5; 150°/3h.

Catalisador	%FAEEs
MgO -4	75
MgO -9	9
MgO -10	8
MgO(C)	30

O catalisador MgO-4 foi o que apresentou maior atividade catalítica, 75% em ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEEs); no entanto, o catalisador menos ativo foi o MgO-10 que mostrou um rendimento de 8% em FAEEs.

O baixo rendimento do MgO-9 e MgO-10 pode estar provavelmente relacionado a diferença de basicidade encontrada entre esses catalisadores, pois as propriedades texturais são suficientes para a condução da reação.

Na Figura 20, têm-se a evolução térmica de CO₂ para os catalisadores. O catalisador com a menor razão molar quitosana:magnésio (MgO-4) apresenta maior basicidade em relação aos de maior razão molar, pois o pico de desorção está numa temperatura maior ou com maior intensidade. Apesar de o pico de CO₂ do MgO-9 encontrar-se na mesma temperatura do MgO-4, apresenta menor intensidade o que acarreta numa menor quantidade de sítios básicos. No MgO-10, o pico de CO₂ encontra-se numa temperatura inferior (330 °C) conferindo a esse catalisador uma basicidade menor quando comparado aos de maiores razões molares. Tais fatos referentes aos MgO-9 e MgO-10 podem ter produzido sítios básicos de força média insuficientes para a condução da reação de transesterificação etílica do óleo de soja.

4.2.3 Lixiviação

Para o catalisador que apresentou maior %FAEEs (MgO-4) realizou-se análise de lixiviação. Este é um aspecto que deve ser estudado, pois a lixiviação do material catalítico empregado na reação proposta pode implicar uma indesejável contaminação do biodiesel com consequente perda do material catalítico.

Mais especificamente quando óxidos básicos são empregados na transesterificação de óleos vegetais com etanol ou metanol, é possível que parte do catalisador permaneça no produto reacional devido a sua dissolução.⁸⁹

A análise de lixiviação do material catalítico no biodiesel apresentou 0.18% de magnésio proveniente, então, do catalisador básico MgO-4 empregado. Esse valor corresponde a 0.00003 g do material catalítico empregado na reação.

Singh e colaboradores utilizaram a mesma temperatura reacional empregada no presente trabalho para conduzir a reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, ou seja, 150 °C, após duas horas de reação a conversão foi de 30% em biodiesel⁸⁸. O

catalisador utilizado foi óxido de magnésio comercial que proporcionou 1.3% de magnésio devido a lixiviação no biodiesel. Baseado nos resultados obtidos, nota-se que o MgO-4 proporcionou uma melhor conversão em biodiesel além de uma menor lixiviação catalisador empregado.

Verziu e colaboradores encontraram valores entre 0.27% e 2.34% de magnésio na fase biodiesel proveniente do óxido de magnésio empregado como catalisador na reação de transesterificação de óleo de girassol em condições de ultrassom com conversões acima de 90% em biodiesel.⁵⁴

Catalisadores básicos do tipo óxido de cálcio também foram submetidos à análise de lixiviação por outros autores.⁸⁹ Estes catalisadores foram empregados na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol (temperatura de refluxo do metanol por 2h de reação) proporcionando conversões de biodiesel acima de 70%. A análise de lixiviação do material catalítico no biodiesel apresentou valores de 0.11% e 0.30% de cálcio.

4.3 EFEITO DE DOPANTES (NÍQUEL E LÍTIO) NAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE ÓXIDOS DE MAGNÉSIO

Um dos meios mais comuns de se modificar as características físico-químicas de um material catalítico é mediante adição de dopantes. Para isso dividiu-se o capítulo em duas partes. A primeira trata da adição de lítio nas propriedades físico-químicas e catalíticas das amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos. Já a segunda se refere à adição de níquel nas propriedades físico-químicas e catalíticas das amostras obtidas pelo método de impregnação úmida. Estes materiais catalíticos foram empregados na reação de transesterificação etílica do óleo de soja.

4.3.1 Efeito do lítio nas propriedades catalíticas de óxidos de magnésio.

Segundo diversos autores, tentativas têm sido realizadas com o intuito de promover a basicidade de óxidos alcalinos terrosos por meio de dopagem com metais alcalinos⁸². Dentre os possíveis metais alcalinos disponíveis o lítio foi utilizado, neste trabalho, como dopante, a fim de se estabelecer o efeito deste na atividade catalítica do MgO para a

reação proposta. A escolha do lítio deve-se ao menor tamanho do seu íon em relação aos outros metais alcalinos. O raio iônico do lítio possui um tamanho similar ao íon magnésio e ao se incorporar na estrutura do MgO ocorre a substituição de íons divalentes (Mg^{2+}) por monovalentes (Li^+) e isso acarreta na formação de mais íons O^{2-} a fim de manter a eletroneutralidade⁹¹⁻⁹³. Como consequência as propriedades básicas aumentam e pode-se, então, maximizar a formação dos produtos de interesse.

O efeito do lítio na estrutura do MgO já tem sido estudado em diversas reações, como: condensação aldólica da acetona⁹¹⁻⁹², esterificação do glicerol⁴, conversão oxidativa do propano⁹⁴, transesterificação do óleo de canola com metanol⁸², entre outros.

Dentre diversas possibilidades de quantidades de lítio que podem ser incorporadas ao MgO, fazer-se-á uso de 0.05% de Li^+ , pois quantidades superiores permitem a aglomeração das partículas e obstrução dos sítios reativos⁹³.

4.3.1.1 Caracterização físico-química do óxido de magnésio dopado com lítio

4.3.1.1.1 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas da amostra pura e dopada com lítio, antes da etapa de calcinação, estão apresentadas na Figura 24.

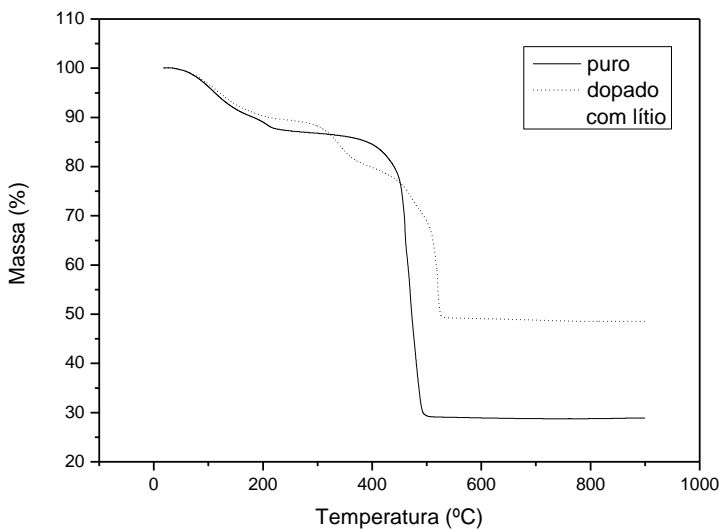


Figura 24. Análises termogravimétricas (TGA) das amostras não dopadas e dopadas com lítio antes da etapa de calcinação.

A análise termogravimétrica mostra que a eliminação do material residual é dependente da composição da amostra. Ambos os perfis apresentam comportamento bastante semelhante até 200 °C, mas em temperaturas superiores; no entanto a perda de massa para a amostra pura é muito maior que a perda de massa para a amostra com lítio. O emprego de lítio propicia a eliminação mais lenta do material precursor, indicando a possibilidade da presença de carbono residual na composição final do material.

Os perfis das curvas de TGA sugerem uma temperatura de 500 °C para a eliminação total do material orgânico residual.

4.3.1.1.2 Propriedades texturais

Na Tabela 11, estão apresentados os valores de área superficial específica, volume de poros, diâmetros de poros e o tamanho de cristalitos dos materiais catalíticos obtidos pelo método dos precursores poliméricos.

Tabela 11: Caracterização dos materiais catalíticos através da adsorção física de N₂ e tamanho de cristalito.

Catalisadores	Temperatura de calcinação (°C)	S _{BET} (m ² g ⁻¹) ^a	V _{BJH} (cm ³ g ⁻¹) ^b	DP (Å) ^c	Tamanho do cristalito (Å)
MgO-1	700	56	0.274	196	320
MgO-2	550	106	0.337	127	152
MgO-11	700	33	0.114	138	340
MgO-12	550	54	0.218	162	220

^a área superficial, ^b volume de poro, ^c diâmetro do poro.

Os valores de área superficial específica dos catalisadores variaram de 33 a 106m²g⁻¹. O óxido de magnésio puro calcinado a 550 °C por 4h (MgO-2), apresentou o maior valor de área superficial específica, 106m²g⁻¹. As variações promovidas na área superficial específica, em consequência da adição do lítio, indicam uma diminuição da área superficial e volume de poros para os catalisadores. A presença de Li⁺O⁻ poderia estar obstruindo parcialmente os poros dos óxidos de magnésio, pois se observa um decréscimo na área superficial em relação às amostras puras. No entanto, a quantidade de lítio utilizada foi baixíssima (0.05%) e para se ter certeza desta afirmação seria necessário estudos que conduzissem acréscimos do teor de lítio em MgO versus análises de área superficial mas este não é o objetivo do presente trabalho. Pode-se também afirmar que a presença de lítio na estrutura do MgO pode favorecer a sinterização. O decréscimo da área superficial do MgO devido a adição de lítio também foi verificado por Barrault e colaboradores⁹¹ que mostraram uma redução de 87% na área superficial dos materiais catalíticos. No presente trabalho, a redução da área superficial devido à presença de lítio foi cerca de 50%.

Além das mudanças significativas nas propriedades texturais devido à presença de lítio, observa-se também a influência da temperatura de calcinação. Neste sentido, em relação às duas temperaturas de calcinação empregadas (700 °C e 550 °C), nota-se que o aumento da temperatura de calcinação para as amostras dopadas com lítio, promoveu o decréscimo da área superficial de 54 m²g⁻¹ (550 °C) para 33 m²g⁻¹ (700 °C) e do volume de poros, provavelmente, devido à maior eliminação do carbono residual na temperatura superior, sugerindo, dessa forma, que o carbono residual no interior da matriz contribui para a área superficial do material. Estas observações

concordam com resultados de análise termogravimétrica (Figura 24). Em relação às amostras puras, a temperatura de calcinação mais elevada empregada causou a sinterização do material puro, resultando na diminuição de sua área superficial específica, passando de $106 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

A tabela 11 apresenta também os tamanhos de cristalitos para os materiais catalíticos. A adição de lítio ao óxido de magnésio possibilitou a obtenção de tamanhos de cristalitos maiores, o que se refletiu em uma área superficial menor para as amostras dopadas. O maior valor de temperatura (700°C) de calcinação proporcionou também maiores tamanhos de cristalitos.

As isotermas das amostras pré-tratadas a 250°C , ilustradas na Figura 25, apresentaram perfis do tipo-II (IUPAC) e sugerem diminuição da área superficial devido à adição do lítio na estrutura do óxido de magnésio.

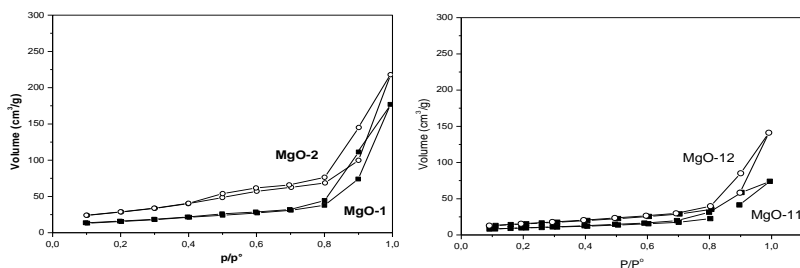


Figura 25. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos materiais catalíticos. Símbolos fechados 700°C , símbolos abertos 550°C .

Na Figura 26 encontram-se as curvas de distribuição média de poros, de acordo com o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH)⁷³. Todas revelam a presença de macroporos, todavia as amostras apresentam também mesoporos. No entanto, com o acréscimo da temperatura de calcinação, a presença de mesoporos é desfavorecida.

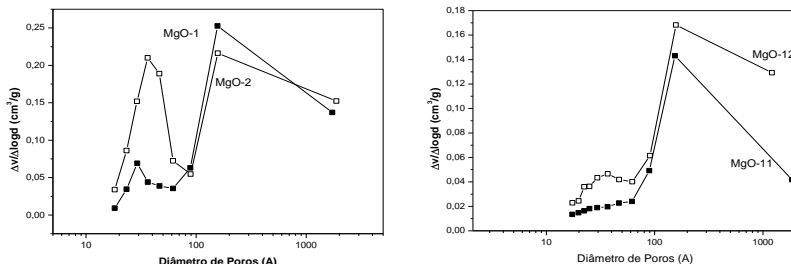


Figura 26. Curvas de distribuição de diâmetros de poros obtidas mediante isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores tratados em diferentes temperaturas. Método BJH utilizando-se o ramo de dessorção. Símbolos fechados 700 °C, símbolos abertos 550 °C.

Vale salientar, ainda, que a comparação da distribuição de poros das amostras puras e dopadas com lítio revela a diferença nos diâmetros dos poros (Figura 24), ou seja, a presença do lítio promove a obtenção de um material menos mesoporoso.

Na tabela 11 verifica-se que os catalisadores possuem diâmetro médio de poros maiores que 60 \AA . Este valor faz-se necessário quando as moléculas dos reagentes possuem diâmetro cinético entre 20 e 40 \AA , como por exemplo, os triglicerídeos⁸¹. Caso contrário ocorre restrição na conversão dos produtos por impedimento de difusão dos reagentes na estrutura interna do poro^{1,81}.

4.3.1.1.3 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores estão apresentados na Figura 27. A fase de óxido de lítio não foi detectada devido à limitação do equipamento.

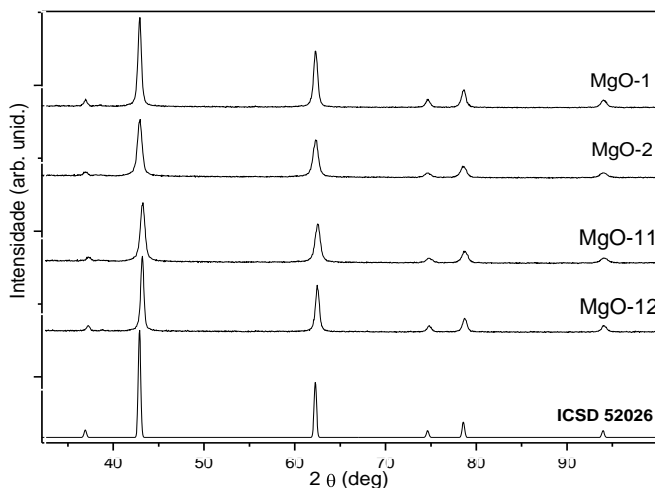


Figura 27. Difratogramas de Raio-x dos óxidos de magnésio puros e dopados com lítio.

Com o auxílio do padrão de difração (ICSD 52026), ocorreu sobreposição entre os principais picos de óxido de magnésio. Pelos difratogramas obtidos, pode-se observar que todos os materiais são de cristalinidade alta devido à presença de picos não alargados e de média e alta definição.

4.3.1.1.4 Propriedades básicas

Conforme a Figura 28 a intensidade dos picos está relacionada com a quantidade de CO_2 desorvida, portanto, uma maior área do pico de desorção de CO_2 corresponde a uma maior densidade de sítios básicos. Por outro lado, picos de menor intensidade de desorção de CO_2 apresentam um número menor de sítios básicos.

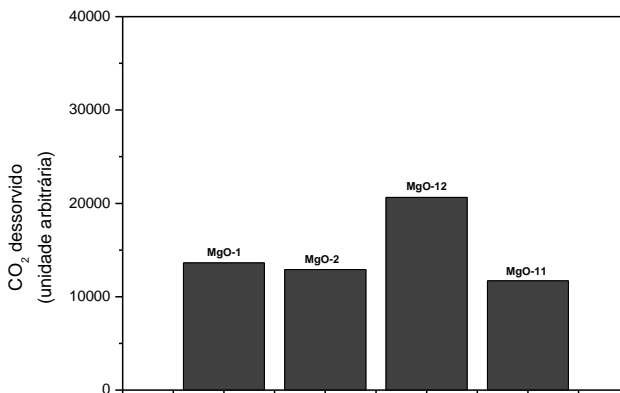


Figura 28. Quantidade de CO₂ total dessorvida mediante análise de TPD-CO₂.

Na Figura 28 pode-se verificar que a amostra que apresentou maior área de CO₂ dessorvido foi o MgO-12, logo, isto está relacionado a maior densidade de sítios básicos dentre todas as amostras. Já a que apresentou a menor área de CO₂ dessorvido foi a amostra MgO-2 o que acarreta uma menor densidade de sítios básicos.

Para as amostras puras, os resultados da Figura 28 mostram que o aumento da temperatura de calcinação promove um pequeno aumento da densidade de sítios básicos (MgO-1). Ao contrário, no caso das amostras dopadas com lítio o aumento da temperatura de calcinação, promove uma diminuição mais importante da densidade dos sítios básicos (MgO-11).

Conclui-se, então, que a adição do dopante e o aumento da temperatura de calcinação levaram a mudanças na quantidade de sítios básicos dos materiais.

4.3.1.2 Testes Catalíticos

Os resultados obtidos dos testes catalíticos (%FAEEs) estão expressos na tabela 12. Como se pode observar, os materiais catalíticos são ativos, formando FAEEs (ésteres etílicos de ácidos graxos) com porcentagens entre 60 e 75%. A adição de lítio proporcionou um aumento de 13% na conversão em FAEEs.

Tabela 12: Rendimentos em ésteres etílicos (%FAEEs) na reação de transesterificação etílica do óleo de soja na presença dos catalisadores de óxido de magnésio obtidos pelo método de complexação metal-quitosana. Condições reacionais: razão molar etanol/óleo/catalisador 600:100:5; 150°/3h.

Catalisador	% FAEEs
MgO-1	65
MgO-2	60
MgO-11	75
MgO-12	70

O catalisador MgO-11 foi o que apresentou maior atividade catalítica, 75% em ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEEs). O catalisador menos ativo foi o MgO-2 que mostrou um rendimento de 60% em FAEEs. Baseado nos resultados apresentados na tabela 12 pode-se, ainda, expressar a atividade catalítica na seguinte sequência: MgO-11 > MgO-12 > MgO-1 > MgO-2.

A correlação entre os resultados catalíticos (%FAEEs) e quantidade CO₂ dessorvido total dos catalisadores é apresentado na Figura 29. Quanto maior a quantidade de CO₂ dessorvido maior é a quantidade de sítios básicos do catalisador. A quantidade de CO₂ dessorvida total refere-se à quantidade total de CO₂ obtida no intervalo de temperatura (100 °C-800 °C) que foram submetidas às análises de TPD-CO₂.

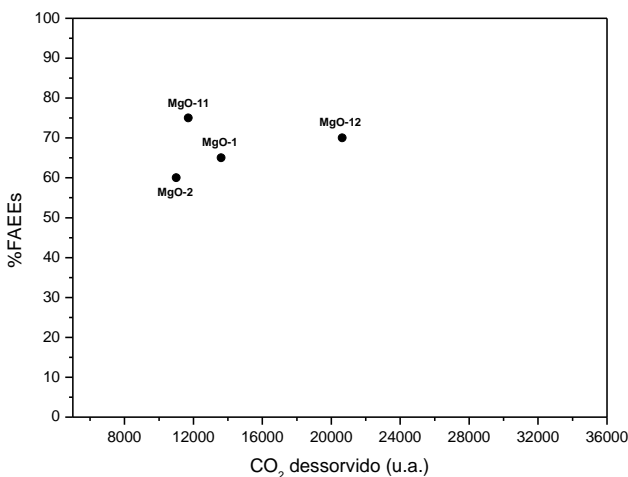


Figura 29. Correlação entre a % FAEEs e a quantidade CO₂ desorvido total entre 100 °C e 800 °C.

O MgO-2 apresentou a menor quantidade de CO₂ desorvido o que corresponde a 60% em FAEEs; entretanto, o catalisador que apresentou a maior quantidade de CO₂ desorvido não apresentou o maior rendimento (75% FAEEs) o que mostra uma não correlação entre a quantidade de sítios básicos total e conversão em FAEEs.

Mais detalhadamente, fez-se a correlação entre a conversão em FAEEs e a dessorção de CO₂ em temperaturas entre 160 °C e 400 °C e acima de 400 °C (Figura 30 e 31). A força dos sítios básicos aumenta conforme o aumento da temperatura no perfil de TPD⁵⁴. Vale lembrar que picos de dessorção de CO₂ que aparecem entre 160 °C e 400 °C são provenientes de sítios básicos de força média e acima de 400 °C de sítios básicos fortes⁵⁴.

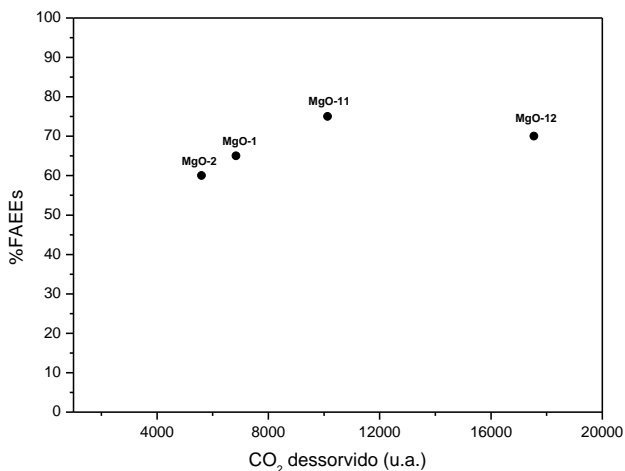


Figura 30. Correlação entre a conversão em FAEEs e a quantidade CO₂ desorvido acima de 400 °C.

Na Figura 30, pode-se observar a contribuição dos sítios básicos fortes na % FAEEs. Os menores rendimentos em FAEEs (MgO-2 e MgO-1) estão na região do gráfico com menor quantidade de CO₂ desorvido. Após esses ocorre um aumento na % FAEEs com a maior quantidade de CO₂ desorvido. Desta forma, conclui-se que a presença de lítio como dopante acarretou em um aumento na densidade dos sítios básicos fortes.

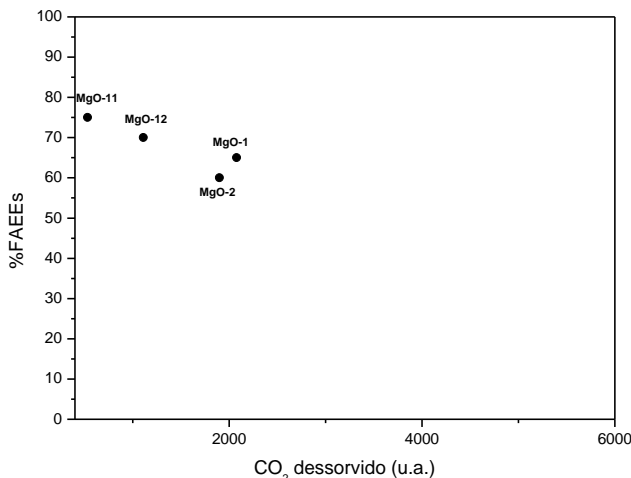


Figura 31. Correlação entre a conversão em FAEs e a quantidade CO₂ desorvido entre 160 °C e 400 °C.

A Figura 31 mostra a contribuição dos sítios básicos médios. Os maiores valores de % FAEs estão na região do gráfico que apresentam a menor quantidade de CO₂ desorvido. A presença de lítio na estrutura do MgO promoveu a diminuição na densidade de sítios básicos médios.

O conjunto de acréscimo de sítios básicos fortes (Figura 30) com o decréscimo de sítios básicos de força média (Figura 31) proporcionou um aumento na conversão em FAEs para os catalisadores dopados com lítio.

Os resultados aqui apresentados mostram-se consistentes com os descritos na literatura^{63, 82}, pois metais alcalinos terrosos apresentam características básicas suficientes para catalisar a reação proposta. Neste sentido Kulkarni e colaboradores estudaram a dopagem de metais alcalinos terrosos (CaO, BaO, MgO) com metais alcalinos (Li, Na, K) para aplicação como catalisadores na reação de transesterificação do óleo de canola com metanol⁸². O método de preparo dos catalisadores foi pelo método de impregnação úmida dos suportes comerciais com 1.25% de metal alcalino. Já o rendimento em éster para o MgO dopado com lítio foi de 3.8%.

Em um recente estudo, Alonso e colaboradores apresentam uma série de catalisadores com diferentes quantidades de lítio suportado em CaO. Uma quantidade acima de 4.5% de lítio promoveu a atividade

catalítica do CaO na transesterificação do óleo de girassol com metanol. O método de preparo do catalisador foi pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.⁹³

Vale salientar que metais alcalinos aumentam a basicidade do MgO e, portanto, a presença de lítio levou a um aumento na conversão de FAEEs. Isso ocorre porque o raio iônico do Li^+ é similar ao do íon Mg^{2+} e assim pode ocorrer a substituição de um íon divalente por um íon monovalente na matriz do MgO como explicado anteriormente. Fato que exige a formação de ânions O^- , a fim de manter a eletroneutralidade, tendo por resultado ligações do Mg-O alongadas e formação de $[\text{Li}^+\text{O}^-]$, que causam a geração de sítios básicos⁹¹⁻⁹³.

4.3.2 Efeito do dopante níquel nas propriedades catalíticas de óxidos de magnésio

Para aumentar a atividade catalítica de óxidos de magnésio, diversos autores têm adicionado cátions metálicos em sua estrutura, como: Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , entre outros⁸⁹. Estes materiais catalíticos são empregados em diversas reações, como por exemplo, na reforma a vapor do etanol⁹⁴⁻⁹⁵ e reforma a seco do etanol⁵⁷.

Segundo a literatura⁹⁵⁻⁹⁷, a presença de níquel promove a queima mais rápida do material precursor e isso se mostra interessante industrialmente, pois menor é o gasto energético para a produção de catalisadores. Além disso, a queima mais rápida do material precursor, certamente afeta o tipo de poros formados durante o tratamento térmico, pois a eliminação do material orgânico precursor pode estar ocorrendo de maneira mais brusca nas amostras dopadas.^{95,98}

No entanto, neste trabalho não se apresentou a influência do níquel em relação à queima mais rápida do precursor, mas sim verificou-se o comportamento catalítico de um óxido de magnésio dopado com níquel ao se utilizar um método de preparo mais simples, como a impregnação úmida do suporte comercial. Caso este catalisador apresente uma basicidade ideal e conseqüentemente um bom rendimento em FAEEs será posteriormente avaliado a presença de níquel em óxidos de magnésio obtidos por outros métodos de preparo para emprego na reação de transesterificação etílica do óleo de soja.

4.3.2.1 Caracterização físico-química do óxido de magnésio dopado com níquel

4.3.2.1.1 Propriedades texturais

Na Tabela 13, estão apresentados os valores de área superficial específica, o volume de poros e o diâmetros de poros do óxido de magnésio comercial puro e com níquel, este obtido pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.

Tabela 13: Caracterização dos materiais catalíticos através da adsorção física de N_2 .

Catalisadores	Método de preparo	Temperatura de calcinação (°C)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$) ^a	V_{BJH} ($cm^3 g^{-1}$) ^b	DP (Å) ^c
MgO(C)	Comercial	-	14	0.240	76
MgO-13	Impregnação do MgO comercial	700/2h	18	0.487	85

^a área superficial, ^b volume de poro, ^c diâmetro do poro.

Os valores de área superficial específica dos catalisadores variaram de 14 a 18 $m^2 g^{-1}$. O MgO impregnado com níquel (MgO-13), apresentou o maior valor de área superficial específica, 18 $m^2 g^{-1}$. As variações promovidas na área superficial específica, em consequência da adição do níquel, indicam um pequeno aumento na sua área superficial, volume de poros e o diâmetro de poros. Tal fato pode estar relacionado com a eliminação do material precursor do metal e de impurezas fracamente adsorvidas no suporte comercial durante o tratamento térmico.

4.3.2.1.2 Difração de raios-X

As fases cristalinas presentes no material catalítico foram identificadas por difração de raios-X. A Figura 32 apresenta o difratograma de raios-X do catalisador obtido após o processo de calcinação.

Os picos de difração localizados nas posições angulares próximas de 37, 43, 63 e 66° no difratograma do catalisador MgO-13, apresentado na Figura 32, podem ser atribuídos a presença do óxido de níquel (NiO), óxido de magnésio (MgO) e $MgNiO_2$, pois tais espécies apresentam raios características aproximadamente nas mesmas regiões. Contudo, a

intensidade do pico de difração localizado aproximadamente em 37° indica a presença da espécie NiO .⁹⁴

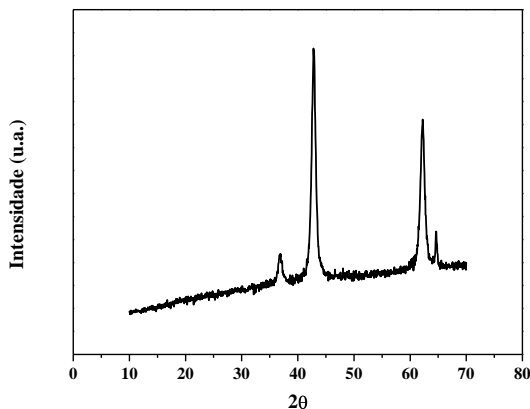


Figura 32. Difratoograma de raios-X do catalisador MgO-13 preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.

4.3.2.1.3 Propriedades básicas

Dióxido de carbono foi utilizado para medir a basicidade dos materiais catalíticos por dessorção termoprogramada de CO_2 (TPD- CO_2) em um equipamento de TPD “*home made*”.

De acordo com os resultados obtidos na Figura 33, fica evidente que a capacidade de dessorção de CO_2 das amostras pode ser significativamente afetada pela adição do dopante níquel.

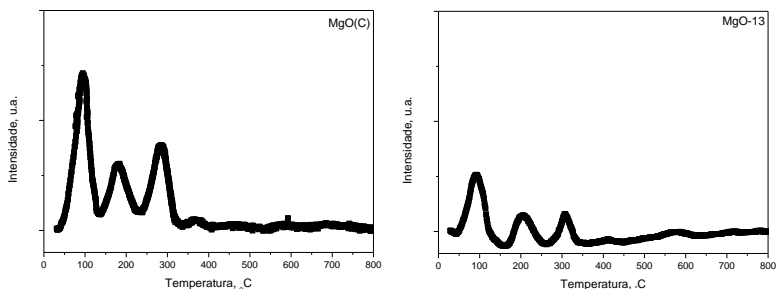


Figura 33. TPD- CO_2 do material catalítico puro e dopado com níquel.

Na Figura 33, observam-se dessorções entre 75 °C e 800 °C. Ao se comparar os perfis de dessorção de CO₂ para ambos catalisadores percebe-se que a dessorção CO₂ aparece antes (90 °C) para a mostra contendo níquel, que indica que esse catalisador possui sítios básicos mais fracos do que o óxido de magnésio puro. Além disso, é nítido a menor intensidade dos picos de dessorção de CO₂ entre 90 e 300 °C para a amostra contendo níquel o que acarreta numa menor densidade de sítios básicos. No entanto, aparece um acréscimo de picos de dessorção de CO₂ a partir de 400 °C que correspondem a sítios fortes para a amostra dopada.

4.3.2.2 Testes catalíticos

Os resultados obtidos dos testes catalíticos (%FAEEs) estão expressos na tabela 14.

Tabela 14: Rendimentos em ésteres etílicos (%FAEEs) na reação de transesterificação etílica do óleo de soja na presença dos catalisadores de óxido de magnésio obtidos pelo método de complexação metal-quitosana. Condições reacionais: razão molar etanol/óleo/catalisador 600:100:5; 150°/3h.

Catalisador	%FAEEs
MgO(C)	30
MgO-13	-

Conforme tabela 14 o óxido de magnésio comercial foi o que apresentou maior atividade catalítica, cerca de 30% em ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEEs). O catalisador dopado com níquel (MgO-13) foi inativo cataliticamente para a reação estudada e, portanto, não motivou o prosseguimento de estudos relacionados à influência do níquel em relação à queima mais rápida do precursor na obtenção dos materiais catalíticos para emprego na reação proposta.

Os baixos rendimentos encontrados podem estar provavelmente relacionados à basicidade encontrada entre estes catalisadores, pois as propriedades texturais são suficientes para a condução da reação. O catalisador dopado apresenta picos de dessorção em altas temperaturas (Figura 31) acarretando na presença de sítios fortes que podem favorecer algumas reações paralelas^{19,25,105} e então formar sub-produtos diminuindo, desta forma, o rendimento em %FAEEs.

Kurokawa e colaboradores⁹⁹, em seus estudos, verificaram um aumento na basicidade do MgO quando o raio iônico do íon metálico, como por exemplo Ni^{2+} , é ligeiramente maior do que do íon magnésio. Outros íons como Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{+} , Mn^{2+} também apresentaram o mesmo efeito. Isso se deve ao tamanho do íon metálico na basicidade do MgO, pois a incorporação na estrutura do MgO de um íon metálico com um raio ligeiramente maior do que Mg^{2+} conduz na expansão do comprimento da ligação do Mg-O. Consequentemente, a propriedade básica aumenta. Apesar do sistema MgO dopado com níquel ter sido empregado por diversos autores em diferentes reações⁹⁴⁻⁹⁷, no presente trabalho, a presença de níquel em óxido de magnésio comercial não proporcionou sítios ativos efetivos para a condução da reação de transesterificação etílica do óleo de soja.

4.4 Efeito da desativação dos materiais catalíticos.

O armazenamento dos catalisadores e a garantia da sua atividade catalítica para uso imediato é um fator importante quando se busca o emprego no meio industrial. Entretanto, catalisadores básicos podem diminuir sua atividade em contato com o ar ambiente devido à adsorção de dióxido de carbono e água na superfície como carbonatos e hidróxidos^{66, 100-101}. As Figuras 19 e 20 apresentadas anteriormente no item 4.2.1.4 comprovam isso, pois apresentam a evolução térmica de CO_2 ($m/z = 44$) e H_2O ($m/z = 18$), respectivamente, em catalisadores de óxido de magnésio.

No entanto, o efeito da presença de dióxido de carbono e água na atividade catalítica não tem sido muito investigado na literatura⁶⁶.

Para investigar o efeito do armazenamento em relação à desativação dos materiais catalíticos devido ao contato com CO_2 e H_2O presente em ar ambiente, fez-se necessário deixar alguns dos catalisadores (MgO-2, MgO-4, MgO-6 e MgO-7) estudados no item 4.1 em frascos fechados, porém não vedados e exposto por, aproximadamente, dois meses em ar ambiente.

As imagens obtidas mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV) estão apresentadas na Figura 34. O método de complexação metal-quitosana (MgO-4) proporciona materiais com aspecto poroso como mostra a Figura 34. No entanto, a amostra armazenada por dois meses não apresenta mais este aspecto, possivelmente devido à adsorção de CO_2 e H_2O nos seus sítios ativos. Os outros catalisadores também

apresentaram diferentes aspectos quando verificado o efeito da desativação.

Materiais catalíticos

Recém calcinados	Armazenados por 2 meses
------------------	-------------------------

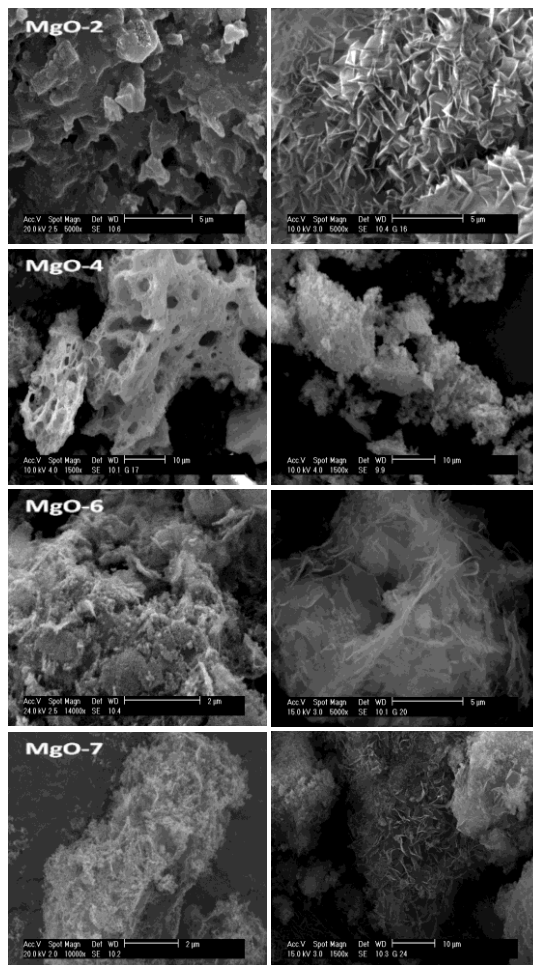


Figura 34. Micrografias de MEV dos materiais catalíticos: MgO-2 precursores poliméricos calcinado em 550 °C; MgO-4 complexação metal-qitosana calcinado em 550 °C; MgO-6 hidratação de óxido comercial

calcinado em 550 °C e MgO-7 precipitação de hidróxidos calcinado em 700 °C.

Os resultados obtidos dos testes catalíticos (%FAEEs) para os catalisadores que não sofreram o efeito da desativação, assim como, os desativados devido ao armazenamento por dois meses em ar atmosférico são mostrados na tabela 15. Pode-se observar que os materiais não armazenados, ou seja, utilizados logo após sua calcinação são ativos formando FAEEs entre 60 e 85%. Já os catalisadores que foram expostos por dois meses em ar ambiente proporcionaram baixíssima conversão em FAEEs.

Tabela 15: Rendimentos em ésteres etílicos (%FAEEs) para os catalisadores utilizados logo após a calcinação e armazenados por 2 meses. Condições reacionais: razão molar etanol/óleo/catalisador 600:100:5; 150°/3h.

Catalisadores	%FAEEs ^a	%FAEEs ^b
MgO-2	60	8
MgO-4	75	14
MgO-6	80	12
MgO-7	85	20

^areferente aos catalisadores utilizados logo após a calcinação. ^breferente aos catalisadores armazenados por 2 meses.

Em especial, o catalisador MgO-4 proveniente do método de complexação metal-quitosana apresentou uma diminuição na conversão em FAEEs de 75% para 14%. Estes resultados estão consistentes com os obtidos na literatura, pois ocorre uma diminuição na atividade catalítica devido o contato com CO₂ e H₂O provenientes do ar atmosférico¹⁰⁰⁻¹⁰¹.

Granados e colaboradores mostraram que a atividade catalítica de um óxido de magnésio comercial pode ser mantida através da estocagem em dessecador sob vácuo contendo sílica gel e KOH para remoção de possíveis resíduos de CO₂ e H₂O presentes na atmosfera do dessecador¹⁰⁰. Para Alonso e colaboradores, pode-se prevenir o contato de óxidos básicos com o ar ambiente, como por exemplo, óxido de cálcio por armazenamento do material catalítico numa mistura com biodiesel para obtenção de uma pasta¹⁰¹.

Um estudo da adsorção de CO₂, CO₂+H₂O foi realizado para o catalisador MgO-4 para melhor entender a desativação dos sítios catalíticos (Figura 35). Quando o catalisador recém calcinado foi analisado por TGA-MS, nenhuma dessorção de CO₂ ou H₂O foi observado, exceto um pequeno pico que corresponde a água fisissorvida

em 100 °C que é devido ao artefato experimental (*refreshment of the oven by undried air*). Quando o catalisador recém calcinado foi exposto em CO₂ durante 5h, nenhuma adsorção de CO₂ foi detectada enquanto ambos CO₂ e H₂O foram simultaneamente deixados em contato por 3h no catalisador, ambos foram adsorvidos. O óxido de magnésio que ficou exposto em ar ambiente por dois meses apresentou a mesma adsorção com maior intensidade. Isso prova que a desativação do catalisador é devido à formação de hidrogenocarbonatos nos sítios básicos do óxido de magnésio. Somente os sítios básicos que correspondem à adsorção de hidrogenocarbonatos estão então envolvidos na transesterificação catalisada do óleo de soja com etanol. Desta forma, pode-se sugerir que o armazenamento dos catalisadores em ar ambiente pode ser suficiente para desativar os catalisadores.

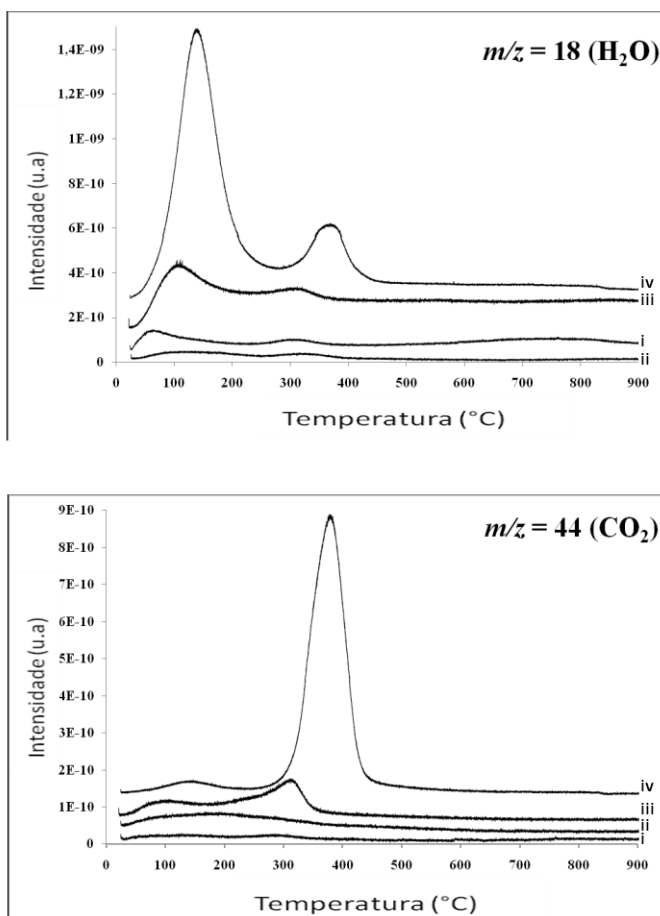


Figura 35. Análise de TGA-MS para o catalisador preparado mediante o método de complexação metal-quitosana (MgO-4): (a) $m/z = 18$ (H_2O) análise TGA-MS. i) catalisador recém calcinado, ii) catalisador submetido a CO_2 durante 15h a 30 °C, iii) catalisador submetido a CO_2 e H_2O durante 3h a 30 °C, iv) catalisador por 2 meses armazenado; e (b) $m/z = 44$ (CO_2) análise TGA-MS. i) catalisador recém calcinado, ii) catalisador submetido a CO_2 durante 15h a 30 °C, iii) catalisador submetido a CO_2 e H_2O durante 3h a 30 °C, iv) catalisador por 2 meses armazenado.

5. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos pode-se concluir que o método de preparação dos materiais catalíticos influencia nas propriedades texturais, obtendo-se valores superiores ao óxido de magnésio comercial. O aumento da temperatura de calcinação levou a mudanças nas propriedades texturais dos materiais.

Os materiais catalíticos preparados para verificar a influência do método de preparo são ativos, formando FAEEs (ésteres etílicos de ácidos graxos) com porcentagens entre 30 e 92% na reação de transesterificação etílica do óleo de soja. Esses são superiores ao do óxido de magnésio comercial que proporcionou um rendimento de 14% em FAEEs. Desta forma os resultados aqui apresentados mostram-se consistentes com os descritos na literatura, pois o MgO apresenta características básicas suficientes para catalisar a reação proposta.

Detalhadamente para melhor entendimento da natureza dos sítios catalíticos básicos envolvidos, fez-se a correlação entre a conversão em FAEEs e a dessorção de CO₂ mediante análise termoprogramada de CO₂. Verifica-se que foi encontrada a presença de sítios básicos de força média e forte.

Para as duas temperaturas de calcinação propostas neste trabalho (550°C e 700°C), verificou-se um aumento na conversão de ésteres etílicos de ácidos graxos (%FAEEs) para os catalisadores calcinados a 700°C, com exceção do método de complexação metal-quitosana.

Fez-se também a correlação entre diâmetro de poros dos materiais catalíticos e atividade catalítica, concluindo-se que o diâmetro médio de poros obtido para cada material catalítico permite a difusão das moléculas dos reagentes na estrutura interna do poro. Apesar dessas informações, vale salientar que a atividade catalítica não se atribui a basicidade ou características isoladas, mas a efeitos combinados.

Óxidos de magnésio obtidos pelo método de complexação metal-quitosana com diferentes razões molares de magnésio e quitosana foram estudados. O método de síntese empregado e o efeito de diferentes razões molares quitosana:magnésio possibilitaram a obtenção de materiais com melhores propriedades texturais que o obtido para o óxido comercial, indicando que o método de síntese empregado foi promissor para obtenção de catalisadores do tipo óxido de magnésio.

Nenhum dos catalisadores preparados com quitosana exibem sítios de adsorção tipo carbonatos, mas somente hidrogenocarbonatos, que é realmente incomum para catalisadores do tipo óxido de magnésio.

Desta forma, estes materiais são interessantes para conduzir reações que necessitam de basicidade moderadas. Além disso, a ausência de sítios básicos fortes podem impedir reações paralelas^{19,25,105} e consequentemente a formação de sub-produtos.

Os materiais catalíticos preparados para verificar a influência da razão molar magnésio-quitosana são ativos, formando FAEEs (ésteres etílicos de ácidos graxos) com porcentagens entre 8 e 75% na reação de transesterificação etílica do óleo de soja. O catalisador com a menor razão molar quitosana:magnésio foi o que apresentou maior atividade catalítica, 75% em ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEEs); no entanto, os catalisadores com maiores razões molares foram menos ativos proporcionando um rendimento de 8% e 9 % em FAEEs. Este baixo rendimento pode estar provavelmente relacionado a diferença de basicidade encontrada entre esses catalisadores, pois as propriedades texturais são suficientes para a condução da reação. Esta diferença de basicidade se deve a presença de sítios básicos insuficientes para a condução da reação de transesterificação etílica do óleo de soja quando comparado com o catalisador mais ativo.

A presença de lítio como dopante na estrutura do MgO proporcionou uma diminuição na área superficial e volume de poros dos catalisadores. No entanto, ocorreu um acréscimo de sítios básicos fortes e um decréscimo de sítios básicos de força média proporcionando um aumento na conversão em FAEEs de 13% em relação aos materiais não dopados. Isso ocorreu porque o raio iônico do Li^+ é similar ao do íon Mg^{2+} e assim pode ocorrer a substituição de um íon divalente por um íon monovalente na matriz do MgO. Fato que exige a formação de ânions O^{2-} , a fim de manter a eletroneutralidade, tendo por resultado ligações do Mg-O alongadas e formação de $[\text{Li}^+\text{O}^-]$, que causam a geração de sítios básicos.

Já o níquel como dopante na estrutura do MgO foi inativo cataliticamente para a reação proposta. Esse fato pode estar provavelmente relacionado à basicidade encontrada para este catalisador, pois as propriedades texturais são suficientes para a condução da reação. Ou seja, a presença de níquel em óxido de magnésio comercial não proporcionou sítios ativos efetivos para a condução da reação de transesterificação etílica do óleo de soja.

O efeito da desativação dos materiais catalíticos, devido o contato por dois meses com dióxido de carbono e água provenientes do ar ambiente, proporcionou uma diminuição na conversão em FAEEs entre 77% e 87%. Mais especificamente, a desativação do catalisador é devido

à formação de hidrogenocarbonatos nos sítios básicos do óxido de magnésio. Somente os sítios básicos que correspondem à adsorção de hidrogenocarbonatos estão então envolvidos na transesterificação catalisada do óleo de soja com etanol. Desta forma, pode-se sugerir que o armazenamento dos catalisadores em ar ambiente pode ser suficiente para desativar os catalisadores.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. São Paulo: Moderna, 1981.
- ² LENARDÃO, E. J. et al. “Green Chemistry” – Os 12 Princípios da Química Verde e sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa. *Química Nova*, v. 26, p. 123-9, 2003.
- ³ PRADO, A. G. S. Química Verde, Os Desafios da Química do Novo Milênio. *Química Nova*, v. 26, p. 738-744, 2003.
- ⁴ BARRAULT, J. et al. Catalysis and Fine Chemistry. *Catalysis Today*, v. 75, p. 177-181, 2002.
- ⁵ KIM, H. J. et al. Transterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst. *Catalysis Today*, v. 93-5, p. 315-320, 2004.
- ⁶ SUPPES, G. J. Transesterification of Soybean Oil with Zeolite and Metal Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 257, p. 213-223, 2004.
- ⁷ INSTITUTO BRASILEIRO DE CATÁLISE. *Levantamento da Situação da Catálise no Brasil*. Rio de Janeiro: 1981.
- ⁸ HATTORI, H. Solid Base Catalysts: Generation of Basic Sites and Application to Organic Synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v. 222, p. 247-259, 2001.
- ⁹ CLIMENT, M. J. et al. Designing the Adequate Base Solid Catalyst with Lewis or Bronsted Basic Sites or with Acid-Base Pairs. *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 182, p. 327-342, 2002.
- ¹⁰ COUTO, M. G., O Petróleo e as Fontes de Energia do Futuro, *Escola Superior de Guerra*, 2003, p. 7.
- ¹¹ Disponível em:<www.g1.globo.com/Noticias/Economia_Negocios> Acesso em: janeiro 2010.

- ¹² BRASIL (2005c). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano Nacional de Agroenergia**. Brasília, DF, p. 19.
- ¹³ Disponível em:< www.bndes.gov.br/conhecimento/sinopse_intl> Acesso em: março de 2008.
- ¹⁴ INTERGOVERNMENTAL PAINNEL ON CLIMATE CHANGE, *Climate Change 2007: The Scientific Basis*. New York, 2007. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/pub/online.htm>> Acesso em: 02 fev. 2007.
- ¹⁵ CALDEIRA, K.; KASTING, J. F. Insensitivity of Global Warming Potentials to Carbon Dioxide Emissions Scenarios. *Nature*, v. 366, p. 251-2, 1993.
- ¹⁶ SIEGENTHALER, U.; SARMIENTO, J. L. Atmospheric Carbon Dioxide and the Ocean. *Nature*, v. 365, p. 119-125, 1993.
- ¹⁷ JOTZO, F. Building on the Kyoto Protocol: Options for Protecting the Climate. *Climate Policy*, v. 4, p. 225-7, 2004.
- ¹⁸ KNOTHE, G. et al. *Manual do Biodiesel*. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- ¹⁹ RINALDI, R. et al. Síntese de Biodiesel: uma Proposta Contextualizada de Experimento para Laboratório de Química Geral. *Química Nova*, v. 30, p. 1374-1380, 2007.
- ²⁰ KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic Viscosity of Biodiesel Fuel Components and Related Compounds. Influence of compound Structure and Comparison to Petrodiesel Fuel Components. *Fuel*, v. 84, p. 1059-1065, 2005.
- ²¹ MIRANDA, G. R. *Avaliação das Emissões Atmosféricas Provenientes da Combustão de Diesel, Biodiesel de Resíduos de Óleo de Frituras e suas Misturas*. Florianópolis: UFSC, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

- ²² PENTEADO, M. C. P. S. *Identificação dos Gargalos e Estabelecimento de um Plano de Ação para o Sucesso do Programa Brasileiro do Biodiesel*. São Paulo: USP, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Automotiva), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005.
- ²³ PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado*. Fortaleza: [S.n.], 2003.
- ²⁴ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE BIODIESEL. Disponível em: <<http://biodiesel.org.br>> Acesso em: fev. de 2006.
- ²⁵ GERIS, R. et al. Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. *Química Nova*, v. 30, p. 1369-1373, 2007.
- ²⁶ MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: A Review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.
- ²⁷ FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables Affecting the yields of fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 61, p. 1638-1643, 1984.
- ²⁸ MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification – A Review Overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p. 248-268, 2006.
- ²⁹ MITTELBAACH, M.; TRATHNIGG, B. Kinetics of Alkaline Catalyzed Methanolysis of Sunflower Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 92, p. 145-8, 1990.
- ³⁰ NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 74, p. 1457-1463, 1997.
- ³¹ BOOCOOCK, D. G. B. et al. Fast One-Phase Oil-Rich Processes for the Preparation of Vegetable Oil Methyl Esters. *Biomass Bioenergy*, v. 11, p. 43-50, 1996.

- ³² BOOCOCH, D. G. B. et al. Fast Formation of High-Purity Methyl Esters from Vegetable Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 75, p. 1167-1172, 1998.
- ³³ MUNIYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C.; NOUREDDINI, H. Improved Conversion of Plant Oils and Animal Fats into Biodiesel and Co-product. *Bioresource Technology*, v. 56, p. 19-24, 1996.
- ³⁴ CARVALHO, C. E. G. et al. Avaliação do Sistema Na/Nb₂O₅ na Transesterificação do Óleo de Soja para Produção de Biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 13, **2005**, Foz do Iguaçu.
- ³⁵ ENCINER, J. M.; GONZALEZ, J. F.; RODRIGUEZ, J. J.; TAJEDOR, A. Biodiesels Fuel from Vegetable Oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. *Energy Fuels*, v. 16, p. 443-450, 2002.
- ³⁶ DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 207-217, 2008.
- ³⁷ KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press: Champaign, Illinois, 2005. cap. 2 e 4.
- ³⁸ MBARAKA, I. K.; RADU, D. R.; LIN, V. S. Organosulfonic Acid-functionalized Mesoporous Silicas for the Esterification of Fatty Acid. *Journal of Catalysis*, v. 219, p. 329-336, 2003.
- ³⁹ SHIMADA, Y.; WATANABE, Y.; SUGIHARA, A.; TOMINAGA, Y. Enzymatic Alcoholysis for Biodiesel Fuel Production and Application of the Reaction to Oil Processing. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 17, p. 133-142, 2002.
- ⁴⁰ DOSSAT, V.; COMBES, D.; MARTY, A. Lipase-catalysed Transesterification of High Oleic Sunflower Oil. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 30, p. 90-4, 2002.

- ⁴¹ SUPPES, G. J. et al. Calcium Carbonate Catalyzed Alcoholysis of Fats and Oils. *Journal of the American oil Chemists Society*, v. 78, p. 139-146, 2001.
- ⁴² GRYGLEWICZ, S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 249-253, 1999.
- ⁴³ JITPUTTI, J.; KITIYANAN, B. Transesterification of Crude Palm Kernel Oil and Crude Coconut Oil by Different Solid Catalysts. *Chemical Engineering Journal*, v. 116, p. 61-6, 2006.
- ⁴⁴ ABREU, F. R. et al. New Multi-phase Catalytic Systems Based on Tin Compounds Active for Vegetable Oil Transesterification Reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 227, p. 263-7, 2005.
- ⁴⁵ SCHUCHARDT, U.; VARGAS, R. M.; GELBARD, G. Transesterification of Soybean Oil Catalyzed by Alkylguanidines Heterogenized on Different Substituted Polystyrenes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 109, p. 37-44, 1996.
- ⁴⁶ LI, E.; RUDOLPH, V. Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel over MgO-Functionalized Mesoporous Catalysts. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 145-9, 2008.
- ⁴⁷ DASARI, M. A.; GOFF, M. J.; SUPPES, G. J. Noncatalytic Alcoholysis Kinetics of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 80, p. 189-192, 2003.
- ⁴⁸ KUSDIANA, D.; SAKA, S. Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol. *Fuel*, v. 80, p. 693-8, 2001.
- ⁴⁹ SAKA, S.; KUSDIANA, D. Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil as Prepared in Supercritical Methanol. *Fuel*, v. 80, p. 225-231, 2001.
- ⁵⁰ FILIP, V.; ZAJIC, V.; SMIDRKAL, J. Methanolysis of Rapeseed Oil Triglycerides. *Revue Francaise Des Corps Gras*, v. 39, p. 91, 1992.

- ⁵¹ VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated Biodiesel Production: A Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems. *Bioresource Technology*, v. 92, p. 297-305, 2004.
- ⁵² CORMA, A.; IBORRA, S.; MIQUEL, S.; PRIMO, J. Catalysts for the Production of Fine Chemicals - Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 173, p. 315-321, 1998.
- ⁵³ GARCIA, C. M. et al. Síntese de Biodiesel Catalisada por Zircônia Sulfatada. In.: Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 2006, Gramado. *Anais*.
- ⁵⁴ VERZIU, M. et al. Sunflower and Rapeseed oil Transesterification to Biodiesel over Different Nanocrystalline MgO Catalysts. *Green Chemistry*, v. 10, p. 373-381, 2008.
- ⁵⁵ GULKOVÁ, D.; SOLCOVÁ, O.; ZDRAZIL, M. Preparation of MgO Catalytic Support in Shaped Mesoporous High Surface Area Form. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 76, p. 137-149, 2004.
- ⁵⁶ GATES, B. C.; *Catalytic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1992.
- ⁵⁷ XU, B.-Q. et al. Nano-MgO: Novel Preparation and Application as Support of Ni Catalyst for CO₂ Reforming of Methane. *Catalysis Today*, v. 68, p. 217-225, 2001.
- ⁵⁸ ARAMENDÍA, M. A. et al. Influence of the Preparation Method on the Structural and Surface Properties of Various Magnesium Oxides and their Catalytic Activity in the Meerwein-Ponndorf-Verley Reaction. *Applied Catalysis A: General*, v. 244, p. 207-215, 2003.
- ⁵⁹ ONO, Y. Solid Base Catalysts for the Synthesis of Fine Chemicals. *Journal of Catalysis*, v. 216, p. 406-415, 2003.
- ⁶⁰ VELOSO, C. O.; MONTEIRO, J. L. F. Aplicações da Catálise Básica à Química fina. In.: Congresso Brasileiro de Catálise, 12, 2003, Angra dos Reis. *Anais*.

- ⁶¹ ZHANG, G.; HATTORI, H.; TANABE, K. Aldol Addition of Acetone, Catalyzed by Solid Base Catalysts: Magnesium Oxide, Calcium Oxide, Strontium Oxide, Barium Oxide, Lanthanum (III) Oxide and Zirconium Oxide. *Applied Catalysis*, v. 36, p. 189-197, 1988.
- ⁶² RAO, K. K. et al. Activation of Mg-Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions. *Journal of Catalysis*, v.173, p. 115-121, 1998.
- ⁶³ REICHLER, W. T. Catalytic Reactions by Thermally Activated, Synthetic, Anionic Clay-Minerals. *Journal of Catalysis*, v. 94, p. 547-557, 1985,
- ⁶⁴ CLIMENT, M. J. et al. Base Catalysis for Fine Chemicals Production - Claisen-Schmidt Condensation on Zeolites and Hydrotalcites for the Production of Chalcones and Flavanones of Pharmaceutical Interest. *Journal of Catalysis*, v. 151, p. 60-6, 1995.
- ⁶⁵ TSUJI, T. et al. Self-Condensation of n-Butyraldehyde over Solid Base Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 148, p. 759-770, 1994.
- ⁶⁶ YAN, S.; et al. Oil Transesterification Over Calcium Oxides Modified with Lanthanum. *Applied Catalysis A: General*, v. 360, p. 163-170, 2009.
- ⁶⁷ PECHINI, M. P. US Patent 3,330,697, July, 1967.
- ⁶⁸ VALENTINI, A., FAJARDO, H., ALMEIDA, R., PROBST, L. F. D. et al. Synthesis of Mesoporous Al_2O_3 Macrospheres using the Biopolymer Chitosan as a Template: A Novel Active Catalyst System for CO_2 Reforming of Methane. *Materials Letters*. v. 59, p. 3963-7, 2005.
- ⁶⁹ M. Berkani, PhD of the University of Poitiers, France.
- ⁷⁰ LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B.; General Structure Analysis System (GSAS); Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748; Estados Unidos, 2004.

- ⁷¹ TOBY, B.H. ExpGui, a Graphical User Interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, v. 34, p. 210-3, 2001.
- ⁷² Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum, FIZ, Karlsruhe, 2007.
- ⁷³ BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I – Computations from Nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73. P. 373-380, 1951.
- ⁷⁴ FERREIRA, D. A. C. et al. Methanolysis of Soybean Oil in the Presence of Tin(IV) Complexes, *Applied Catalysis A: General*, v. 317, p. 58–61, 2007.
- ⁷⁵ CHOUDHARY, V. R.; PANDIT, M. Y. Surface Properties of Magnesium Oxide obtained from Magnesium Hydroxide: Influence on Preparation and Calcination of Magnesium Hydroxide. *Applied Catalysis*, v. 71, p. 265-274, 1991.
- ⁷⁶ ILGEN, O.; AKIN, N. Transesterification of Canola Oil to Biodiesel Using MgO Loaded with KOH as a Heterogenous Catalyst. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 1786-9, 2008.
- ⁷⁷ WEI, Z. et al. A New Route to Prepare Magnesium Oxide Whisker. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 5, p. 147-9, 2002.
- ⁷⁸ JOST, H.; BRAUN, M.; CARIUS, C.; et al. The Role of Reactivity in Synthesis and the Properties of Magnesium Oxide. *Solid State Ionics*, v. 101-3, p. 221-8, 1997.
- ⁷⁹ BOWKER, M. *The Basis and Applications of Heterogenous Catalysis*. New York: Oxford University, 1998.
- ⁸⁰ VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D. Níquel suportado em γ -alumina e γ -alumina/óxido de cério – Influência do método de Preparação na Performance Catalítica. *Anais Associação Brasileira de Química*, v. 50, p. 156-158, 2001.

- ⁸¹ LÓPEZ, D.E.; et al. Esterification and Transesterification Using Modified-zirconia Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 339, p. 76-83, 2008.
- ⁸² D'CRUZ, A. et al. Synthesis of Biodiesel from Canola Oil Using Heterogenous Base Catalyst. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.84, p. 937-943, 2007.
- ⁸³ HENRIQUES, C.A. et al. Transesterification of Soybean oil with Methanol Catalyzed by Basic Solids *Catalysis Today*, v. 133, p. 548-554, 2008.
- ⁸⁴ MOLVINGER, K. et al. Porous Chitosan-silica Hybrid Microspheres as a Potential Catalyst. *Chemistry of Materials*, v.16, p. 3367-3372, 2004.
- ⁸⁵ MARTINS, A. O. et al. Chelating Resin from Functionalization of Chitosan with Complexing Agent 8-hydroxyquinoline: Application for Metal Ions on Line Preconcentration System. *Analytica Chimica Acta*, v. 521, p. 157-162, 2004.
- ⁸⁶ GUIBAL, E. Interactions of Metal Ions with Chitosan-based Sorbents a Review. *Separation and Purification Technology*, v. 38, p. 43-74, 2004.
- ⁸⁷ KOUZU, M. et al. Heterogeneous Catalysis of Calcium Oxide Used for Transesterification of Soybean Oil with Refluxing Methanol. *Applied Catalysis A: General*, v. 355, p. 94-9, 2009.
- ⁸⁸ SINGH, A. K.; FERNANDO, S. D. Transesterification of Soybean Oil Using Heterogeneous Catalysts. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 2067-9, 2008.
- ⁸⁹ DI COSIMO, J. I.; DÍEZ, V. K.; APESTEGUÍA, C. R. Base Catalysis for The Synthesis of γ , β -Unsaturated Ketones from The Vapor-Phase Aldol Condensation of Acetone. *Applied Catalysis A: General*, v. 137, p. 149-166, 1996.

- ⁹⁰DÍEZ, V. K.; APESTEGUÍA, C. R.; DI COSIMO, J. I. Aldol Condensation of Citral with Acetone on MgO and Alkali-Promoted MgO Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 340, p. 235-244, 2006.
- ⁹¹BARRAULT, J. et al. Catalysis and Fine Chemistry. *Catalysis Today*, v. 75, p. 177-181, 2002.
- ⁹²LEVELES, L. et al. Oxidative Conversion of Propane Over Lithium-promoted Magnesia Catalyst I. Kinetics and Mechanism. *Journal of Catalysis*, v. 218, p. 296-306, 2003.
- ⁹³ALONSO, D. M. et al. Biodiesel Preparation Using Li/CaO Catalysts: Activation Process and Homogeneous Contribution. *Catalysis Today*. v. 143. p. 167-171, 2009.
- ⁹⁴FAJARDO, H. V.; ALMERINDO, G. I.; PROBST, L. F. D. et al. Influence of Support on Catalytic Behavior of Nickel Catalysts in The Steam Reforming of Ethanol For Hydrogen Production. *Environmental Chemistry. In press*.
- ⁹⁵FAJARDO, H. V. *Desenvolvimento de Materiais com Propriedades Catalíticas para Geração de Hidrogênio a Partir do Processo de Reforma do Etanol*. Florianópolis: UFSC, 2008. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
- ⁹⁶FURUSAWA, T.; TSUTSUMI, A. Comparison of Co/MgO and Ni/MgO Catalysts for the Steam Reforming of Naphthalene as a Model Compound of tar Derived from Biomass Gasification. *Applied Catalysis A: General*, v. 278, 207-212, 2005.
- ⁹⁷WANG, T. et al. Reforming of Raw Fuel Gas from Biomass Gasification to Syngas Over Highly Stable Nickel–magnesium Solid Solution Catalysts. *Fuel Processing Technology*, v. 87, 421-8, 2006.
- ⁹⁸VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D.; FAJARDO, H. V. et al. Synthesis of Ni Nanoparticles in Microporous and Mesoporous Al and Mg oxides. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 68, 151-7, 2004.

- ⁹⁹ KUROKAWA, H. et al. Solid base-catalyzed reaction of nitriles with methanol to form α,β -unsaturated nitriles II. Surface base property and reaction mechanism. *Journal of Catalysis*. v. 126, p. 208-218, 1990.
- ¹⁰⁰ GRANADOS, M. L.; et al. Biodiesel from Sunflower oil by Using Activated Calcium Oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 73, p. 317-326, 2007.
- ¹⁰¹ GRANADOS, M. L. et al. Transesterification of Triglycerides by CaO: Increase of the Reaction Rate by Biodiesel Addition. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 2259-2263, 2009.
- ¹⁰² ARAUJO, G. C.; Rangel, M. C. *Studies in Surface Science and Catalysis*. v. 130, p. 1601, 2000.
- ¹⁰³ SONG, B. et al. Synthesis and cell activity of novel galactosylated chitosan as a gene Carrier. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. v. 70, p. 181-186, 2009.
- ¹⁰⁴ QUINTELLA, C. M. et al. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. *Química Nova*. v. 32, p. 793-808, 2009.
- ¹⁰⁵ LIMA, J. R. O et al. Biodiesel de Babaçu (*orbignya sp.*) Obtido por Via Etanólica. *Química Nova*. v. 30, p. 600-603, 2007.

7. ANEXO A: Cromatograma de uma amostra de biodiesel de soja empregado como padrão em cromatografia gasosa

